Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON
ERNST LAMLA

BEIRAT:
J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. v. FICKER
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · K. HENKE · A. KÜHN
M. v. LAUE · H. MARTIUS · R. W. POHL · H. REIN

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

38. JAHRGANG **HEFT 12** (ZWEITES JUNIHEFT) **1951**

INHALT:

Seite

AUFSÄTZE.

Joseph Louis Gay-Lussac und seine Leistungen auf dem Gebiete der allgemeinen und physikalischen Chemie. Von Hans Schimank 265

Über das Auftreten von Rotations- und Schwingungsstruktur in Gas- und Flüssigkeitsspektren. Von G. Kortüm . . . 274

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN.

Bedingungen und Gang der Photosynthese. Von Rudolf Schenck 280

Über den Dampfdruck kleiner Tröpfchen. Von Friedrich Kuhrt 281

Eine Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (DK) und des dielektrischen Verlustes (tg δ) von Flüssigkeiten im Dezimeterwellenbereich. Von Oscar Huber . 281

Seite

Das Potential der Eisenelektrode. Von J. D'Ans und W. Breckheimer 282

Zur mitosehemmenden Wirkung des Adrenalins. Von Hans Lettré, Renate Lettré und Werner Riemenschneider 282

Differentielle thermische Analyse der Dolomitzersetzung. Von R. A. W. Haul und H. Heystek 283

Die Biozönotik der Oribatiden norddeutscher Böden. Von K. Strenzke 284

Über retinomotorische Erscheinungen im Insektenauge. Von Heinz Lüdtke 285

Über die prophylaktische Beeinflussung der lokalen Erfrierung durch Antihistaminica. Von Gerhard Zetler 286

Präparative Papierchromatographie. Von Peter Decker . . 287

Mehrdimensionale Papierchromatographie. Von Peter Decker, Wolfgang Riffart und Gertrud Oberneder 288

In Kürze erscheint:

Physikalische Chemie. **Ein Vorlesungskurs**

Von Dr. **Klaus Schäfer,** o. Professor für physikalische Chemie an der Universität Heidelberg. Mit 71 Abbildungen. IX, 294 Seiten. 1951. Ganzleinen DM 19.60

Die „Physikalische Chemie" von K. Schäfer faßt den Inhalt einer zweisemestrigen Einführungsvorlesung zusammen. Sie hält sich in Stoffauswahl und Gliederung an die bewährte Tradition der Nernst-Eucken-Schule und legt das Hauptgewicht auf ein gründliches Verständnis der thermodynamischen Gesetze und Zusammenhänge, während die kinetische Theorie demgegenüber etwas zurücktritt und mehr zur Illustrierung der mit der anderen Behandlungsart gewonnenen Einsichten dient. Mit Bezug auf die Straffheit und Konsequenz der Darstellung weicht das neue Buch dagegen von seinen Vorgängern, z. B. dem Euckenschen Grundriß, erheblich ab. Bewußt wurde vorausgesetzt, daß der Student, wenn er physikalische Chemie zu hören beginnt, über die elementaren Tatsachen der Physik und der allgemeinen Chemie bereits Bescheid weiß und daß er sich ferner in den Grundoperationen der Differential- und Integralrechnung die nötigen Fertigkeiten erworben hat. Nur so ist es möglich gewesen, auf knappstem Raum ein geschlossenes Bild der physikalischen Chemie zu geben. Der besondere Vorzug dieses neuen Lehrbuches liegt in der didaktisch glücklichen Behandlung des ersten und zweiten Hauptsatzes und ihrer Folgerungen, die wohl noch in keinem Lehrbuch vorher so dem Verständnis nahegebracht worden sind. Der Verzicht auf Wiederholung bereits bekannter Dinge hat außerdem erlaubt, die Darstellung der einzelnen Probleme teilweise bis auf den modernsten Stand heranzuführen. Aus diesen Gründen wird sich das Lehrbuch von K. Schäfer bald bei der Studentenschaft besonderer Beliebtheit erfreuen.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung, in den Westzonen auch jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 12.— DM, für das einzelne Heft 2.50 DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift bei direktem Bezug vom Verlag im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%.

Nachdruck: Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung aller in dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangenden Beiträge sowie ihrer Verwendung für fremdsprachige Ausgaben vor.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 249251) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Vertriebs-Vertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London, W. C. 2

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung des Autors". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Theaterplatz 10, Fernsprecher 3371.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare.

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die dann von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

In Kürze erscheint:

Präparative Anorganische Chemie. Von Dr. rer. nat. **Horstmar Hecht,** Universität Greifswald. Mit 58 Abbildungen. Etwa 220 Seiten. 1951. Ganzleinen DM 19.80

Nach einem Überblick über die allgemeine Arbeitsmethodik bringt das Buch von Hecht zahlreiche, nach Möglichkeit auf ihre Zuverlässigkeit geprüfte Vorschriften für die Darstellung von Elementen und anorganischen Verbindungen. Neben älteren Vorschriften findet man solche aus dem neueren Schrifttum. Kurze allgemeine Bemerkungen vor den einzelnen Kapiteln oder Vorschriften verweisen auf Zusammenhänge und Probleme und regen zum Studium der einschlägigen Literatur an. Die Auswahl der einzelnen Vorschriften erfolgte unter dem Gesichtspunkt, in möglichst viele Stoffklassen einzuführen.
Während sich früher die Grundausbildung des Chemikers fast ganz auf die Analytik beschränkte, wird heute an jedem modernen Institut mit gutem Grund Wert auf die Anfertigung einer Anzahl anorganischer Präparate gelegt. Brauchbare Anleitungen dazu existierten in den letzten Jahren so gut wie gar nicht. Das vorliegende Buch füllt daher wirklich eine große Lücke aus. Es hilft nicht nur einem von der Studentenschaft lebhaft empfundenen Mangel ab, sondern wird auch bei fortgeschrittenen Chemikern, die zu ihrer Arbeit anorganische Präparate benötigen, lebhaftes Interesse finden.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Jahrgang 38 Heft 12 (Zweites Juniheft) 1951

Joseph Louis Gay-Lussac und seine Leistungen auf dem Gebiete der allgemeinen und physikalischen Chemie.

Von HANS SCHIMANK, Hamburg.

Der Fülle glänzender Namen, die Frankreich während des ersten Drittels des 19. Jahrhunderts aufweist, hatten die übrigen Nationen wenig gleichwertige auf den Gebieten der Mathematik und der Naturwissenschaften entgegenzusetzen. Diese seine Führerstellung insbesondere in den exakten Wissenschaften verdankte das französische Volk in erster Linie zwei staatlichen Einrichtungen, die im Zeitalter der großen Revolution vom Nationalkonvent und vom Direktorium ins Leben gerufen worden waren, der Gründung der École normale und der der École polytechnique. Welche Bedeutung die beiden Institutionen für das französische Bildungswesen und weit darüber hinaus für die französische Volkswirtschaft erlangten, hat FRANÇOIS ARAGO in seiner Gedenkrede auf FOURIER [*1*] mit den Worten angedeutet:

„Dadurch, daß der Konvent die ersten Mathematiker, die ersten Physiker, die ersten Naturforscher der Welt zu Lehrerstellen (an der École normale) berief, verlieh er den Funktionen eines Lehrers einen ungewohnten Glanz. ... In den Augen der Öffentlichkeit ward ein Titel, wie ihn ein LAGRANGE, LAPLACE, ein MONGE und BERTHOLLET trugen, mit Recht den schönsten und stolzesten Titeln gleichgestellt. Wenn unter dem Kaiserreich die polytechnische Schule zu ihren vortragenden Professoren Staatsräte, Minister und den Präsidenten des Senats (nämlich LAPLACE) zählte, darf man die Erklärung dafür in nichts anderem suchen als in dem durch die École normale gegebenen Impuls.

Man erinnere sich, wie in den früheren großen Unterrichtsanstalten die Professoren, gleichsam hinter ihren Heften verborgen, vom Katheder herab ... mühsam ausgearbeitete Vorträge ablasen, die noch dazu jedes Jahr von neuem wiederkehrten. Nichts dergleichen gab es an der Normalschule. Hier waren allein freie Vorträge zugelassen. Die Vorsicht ging sogar soweit, daß die Behörde von den berühmten Gelehrten, die den Unterricht übernahmen, ein förmliches Versprechen forderte, niemals auswendig gelernte Vorträge zu halten. Von diesem Zeitpunkte an ist der Lehrstuhl zu einer Rednertribüne geworden, von der aus der Professor, mit seinen Hörern gleichsam zur Einheit verschmolzen, an ihren Blicken, ihren Mienen, ihrer Haltung bald das Bedürfnis abliest, schneller vorwärts zu gehen, bald im Gegenteil daran die Notwendigkeit erkennt, das Vorangegangene zu wiederholen, durch eine treffende Bemerkung Aufmerksamkeit zu erwecken und den Gedanken, der bei seinem ersten Aussprechen auf kein volles Verständnis stieß, durch eine neuerliche Darlegung zu erläutern."

Diese Lebendigkeit der Darstellung, die Klarheit der Gedankenführung, der stete Hinweis auf die Erfahrung kennzeichnen das Wesen des neuen, fortschrittlichen Unterrichtsbetriebes, der kurz vor der Jahrhundertwende in Frankreich zur Ausbildung gelangte und für lange Zeit vorbildlich blieb. Ein klares Bild von ihm vermitteln uns die Niederschriften der Vorträge und Diskussionen, die im Jahre 1796 unter dem Titel der „Séances des Écoles Normales, recueillies par des sténographes et revues par les professeurs" erschienen. Daß aber das einmal gegebene Beispiel fortwirkte, beweisen uns die Berichte deutscher Naturforscher, die in den zwanziger Jahren des 19. Jahrhunderts nach Paris kamen und staunend den Unterschied zwischen akademischen Vorlesungen in Deutschland und in Frankreich wahrnahmen.

JUSTUS LIEBIG beispielsweise, der sich vom Herbst 1822 an anderthalb Jahre lang in der französischen Hauptstadt aufhielt, berichtete am 17. Januar 1823 an den hessischen Kabinettssekretär SCHLEIERMACHER in Darmstadt: „Hinsichtlich der Naturwissenschaft gibt es wohl kein Land, in dem sie mehr blüht und in welchem sie so in das praktische Leben gezogen ist, und dieses läßt sich bloß dem unter den französischen Gelehrten so hervorragenden mathematischen Sinn zuschreiben, der alles unnütze Hypothesenartige verwirft. GAY-LUSSAC behandelt die Physik auf eine Art, die es zeigt, wie sehr er Meister derselben ist, ebenso THÉNARD die Chemie. Die Versuche werden mit einem großen Aufwand von Materialien angestellt. Das Gouvernement spart in dieser Hinsicht keine Kosten [*2*]."

Noch ausführlicher äußert er sich später in seinen autobiographischen Notizen mit den Worten: „Die Vorträge von GAY-LUSSAC, THÉNARD, DULONG usw. in der Sorbonne hatten für mich einen unbeschreiblichen Reiz; die Einführung der astronomischen oder mathematischen Methode in der Chemie, welche jede Aufgabe womöglich in eine Gleichung verwandelt und bei jeder gleichförmigen Aufeinanderfolge zweier Erscheinungen einen ganz bestimmten kausalen Zusammenhang annimmt, welcher, nachdem er aufgesucht und aufgefunden ist, ‚Erklärung' oder ‚Theorie' hieß, hatte die französischen Chemiker und Physiker zu ihren großen Entdeckungen geführt. Diese Art von ‚Theorie' oder ‚Erklärung' war in Deutschland so gut wie unbekannt, denn man verstand darunter nicht etwas ‚Erfahrenes', sondern immer etwas, was der Mensch dazu tun müsse und mache.

Der französische Vortrag hat schon durch die Sprache in der Behandlung wissenschaftlicher Gegenstände eine in anderen Sprachen nur schwer erreichbare logische Klarheit, wozu noch bei THÉNARD und GAY-LUSSAC eine Meisterschaft in der experimentalen Beweisführung kam. Die Vorlesung bestand in einer verständig geordneten Aufeinanderfolge von Phänomenen, d.h. von Versuchen, deren Zusammenhang durch die mündliche Erklärung ergänzt wurde. Für mich waren die Versuche ein wahrer Genuß, denn sie redeten zu mir in einer Sprache, die ich verstand, und sie bewirkten mit dem Vortrage, daß die Masse von

formlosen Tatsachen, die ungeordnet und regellos in meinem Kopfe durcheinanderlagen, einen bestimmten Zusammenhang bekamen.... Ich erkannte, oder richtiger vielleicht, es dämmerte mir, das Bewußtsein, daß nicht allein zwischen zweien oder dreien, sondern zwischen allen chemischen Erscheinungen in dem Mineral-, Pflanzen- und Tierreich ein gesetzlicher Zusammenhang bestehe. ...

Was in den französischen Vorträgen am meisten auf mich wirkte, war die innere Wahrheit derselben und die sorgfältige Vermeidung allen Scheins in den Erklärungen; es war der vollständigste Gegensatz der deutschen Vorträge, in welchen durch das Überwiegen des deduktiven Verfahrens die ganze wissenschaftliche Lehre ihre feste Zimmerung verloren hatte [*3*]."

Ganz ähnlich urteilte fünf Jahre später FRIEDRICH SCHÖNBEIN, wenn er über die Vorlesungen an der Sorbonne berichtet, diesem „Zentralsitz europäischer Weisheit", von dem aus „Aufklärung und Wissenschaft über die Welt sich ergießt" und wo GAY-LUSSAC, THÉNARD, BIOT u. a. als „Sterne erster Größe strahlen". Hier findet sich ein Auditorium von 1200 Zuhörern aus allen Nationen der Welt zusammen, und „die Vorträge selbst sind das Beste von dem, was ich je hörte, und wie kontrastierend zu deutscher Wortkramerei und Sachlosigkeit".

„Ich sprcche hier", so fährt SCHÖNBEIN in seinem Briefe an WURM vom 25. Dezember 1827 fort, „besonders vom naturwissenschaftlichen Vortrag GAY-LUSSACs, vielleicht der ausgezeichnetste Naturforscher unserer Tage. Da den Franzosen die Erfahrung die höchste Quelle reellen Wissens ist, so ist natürlich auch ihre Lehrmethode eine experimentative, und nichts wird zur Wahrheit erhoben, was sich nicht unmittelbar aus der Anschauung ergibt. Müssen daher unsere lieben Landsleute ein Experiment machen, um Myriaden von Systemen darauf aufzubauen, machen die Franzosen ebensoviele Experimente, um vielleicht eine einzige Wahrheit daraus abzuleiten. Und mit welcher Nettigkeit, mit welcher sinnigen Aufeinanderfolge sie ihre Versuche ausführen. Ein einfaches Verzeichnis derselben gibt das ganze System der Wissenschaft. Dieses Lob muß von meiner Seite um so unparteiischer erscheinen, als ich im allgemeinen nichts weniger als Galloman, ja vielleicht zu sehr gegen die Franzosen eingenommen bin.... Unter dem Gesichtspunkte des wörtlichen Vortrags muß ich ihnen gleichfalls die Überlegenheit über uns Deutsche zuerkennen, denn dieser letztere zeichnet sich durch eine Klarheit und Eleganz, durch eine Lebendigkeit ... und, wenn ich so sagen darf, plastische Anschaulichkeit aus, welche man im Durchschnitt vergebens in deutschen Hörsälen sucht" [*4*].

All das, was hier von LIEBIG und SCHÖNBEIN rühmend hervorgehoben wird, ist beste Tradition der École polytechnique, Überlieferung einer Lehrweise, auf die man während der ersten Jahrzehnte des 19. Jahrhunderts immer wieder in Frankreich trifft. Sie leitete sich von jener vorbildlichen Institution her, der als Zögling oder als Lehrer anzugehören, eine besondere Auszeichnung bedeutete. Berechtigte doch erst der erfolgreiche Abschluß des dreijährigen Studienganges der polytechnischen Schule zum Besuch der eigentlichen Fachhochschulen, wie beispielsweise die École des mines oder die École des ponts et chaussées es waren, Schulen, aus deren Absolventen sich dann die leitende Beamtenschaft des Bergwesens oder des Brücken- und Straßenbaus rekrutierte.

Dem Kreise dieser polytechniciens gehörte als Schüler und späterhin als Lehrer neben vielen anderen namhaften Physikern, Chemikern und Ingenieuren auch GAY-LUSSAC an, von dem DAVY sagt: Er „war hurtig, lebhaft, geistvoll und tiefsinnig, ein sehr tätiger Kopf und überaus geschickt in der Ausführung. Ich möchte ihn an die Spitze der (jetzt) lebenden Chemiker Frankreichs stellen" [*5*].

Dieser JOSEPH LOUIS GAY-LUSSAC wurde in einer Kleinstadt der Provinz Limousin, in St. Léonard, am 6. Dezember 1778 geboren und war das älteste Kind des Richters ANTOINE GAY, der sich zum Unterschiede von anderen GAYs nach einem bei St. Léonard gelegenen Gute GAY-LUSSAC nannte. Der Vater, den man unter der Schreckensherrschaft eingekerkert hatte, ließ sich, nachdem der Sturz Robespierres ihm die Freiheit wiedergegeben hatte, die Erziehung seines begabten ältesten Sohnes besonders angelegen sein und sandte ihn 1795 nach Paris, um sich dort auf die Aufnahmeprüfung der École polytechnique vorzubereiten.

Der Sohn enttäuschte den Vater nicht. Zwei Jahre später durfte sich der junge GAY-LUSSAC zu den 360 Auserwählten rechnen, die — in Brigaden eingeteilt — die Räume der polytechnischen Schule bevölkerten. 1800 trat er in die École des ponts et chausseés über und wurde zwei Jahre danach zum Repetitor für den Chemiekurs ernannt, den FOURCROY an der polytechnischen Schule hielt. Was die weiteren Stationen seines äußeren Lebensganges anbetrifft, so wurde er 1809 Professor der Chemie an der École polytechnique, hatte von 1808 bis 1832 die Professur der Physik an der Sorbonne inne und vertauschte sie im letztgenannten Jahre mit der Professur der allgemeinen Chemie am Jardin des plantes. Schon einige Jahre zuvor, im Jahre 1806, hatte er Aufnahme in die Akademie der Wissenschaften gefunden und wurde im folgenden Jahre Mitglied der von CLAUDE LOUIS BERTHOLLET soeben gegründeten Societé d'Arcueil. Er gehörte außerdem einer Reihe staatlicher Kommissionen an, dem Comité consultatif des arts et métiers (seit 1805), dem Conseil de perfectionnement des poudres et salpètres (seit 1818) und als Essayeur (Wardein) seit 1829 dem Bureau de garantie de la monnaie. 1832 wurde ihm die Würde eines Pair de France zuteil. Er starb nach längerer Krankheit am 9. Mai 1850 zu Paris im Alter von $69^1/_2$ Jahren.

Der Gang seiner wissenschaftlichen Entwicklung wurde vor allem durch BERTHOLLET entscheidend beeinflußt, dessen Assistent er 1800 wurde und der ihm nach kurzer Zusammenarbeit erklärte: „Junger Mann, Sie sind dazu ausersehen, wissenschaftliche Entdekkungen zu machen. Sie werden von jetzt an mein Tischgenosse sein, und ich werde in bezug auf die Wissenschaft Vaterstelle bei Ihnen vertreten [*6*]". Durch BERTHOLLET wissen wir auch von der ersten von GAY-LUSSAC selbständig gemachten Beobachtung. Denn in den „Recherches sur les lois de l'affinité par le citoyen Berthollet, Paris an IX" (1801) wird ausdrücklich erwähnt:

„Wenn man salpetersaures Quecksilber mittels der Wärme bereitet, so entbindet sich anfänglich Salpetergas (Stickoxyd). Es tritt aber ein Zeitpunkt ein, wo die Entbindung nachläßt und wo man wahrnimmt, daß sich das Quecksilber fast ohne alle Erzeugung von

Salpetergas auflöst. Ich verdanke diese Beobachtung dem Bürger GAY, einem jungen Chemiker aus der École polytechnique, der mit regem Eifer großen Scharfsinn verbindet [7]".

Den Auftakt zu GAY-LUSSACs wissenschaftlichen Leistungen in strengerem Sinne bilden die „Untersuchungen über die Wärmeausdehnung der Gase und Dämpfe", die er als Élève-ingénieur de l'École nationale des ponts et chaussées 1801 ausführte und deren erste Ergebnisse am 31. Januar 1802 dem Institut national, der späteren Akademie der Wissenschaften, vorgelegt wurden. Der junge Gelehrte suchte die Fehler seiner Vorgänger auf diesem Forschungsgebiete zu vermeiden und auch Einwendungen zuvorzukommen, wie sie sich beispielsweise gegen die 15 Jahre früher angestellten, aber nicht veröffentlichten Versuche von ALEXANDRE CÉSAR CHARLES noch erheben ließen. Ebenso wie VOLTA, dessen Versuche ihm unbekannt geblieben waren, bemühte sich GAY-LUSSAC, die Hauptfehlerquelle bei derartigen Untersuchungen auszuschalten, die ungenügende Trocknung der benutzten Gase. Darüber hinaus stellte er auch fest, daß sich gleiche Volumina von Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zwischen dem Schmelzpunkte und dem Siedepunkte des Wassers um gleich viel ausdehnen.

Seine Apparatur bestand in einem weiten Kolben, aus dem beim Erwärmen in einem Wasserbade das sich ausdehnende Gas durch eine enge Rohrleitung entweichen konnte. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichtszustandes wurde ein Hahn am Halse des Kolbens geschlossen, das Gefäß aus dem Wasserbade genommen und auf 0° abgekühlt. Dann wurde der Hahn unter Wasser geöffnet, auf gleiche Höhe des Wasserspiegels innerhalb und außerhalb des Kolbens eingestellt und nunmehr das Gewicht der eingedrungenen Wassermenge bestimmt und so die gesuchte Volumenzunahme des Gases gemessen. Von der Tatsache, daß sich auch wasserlösliche Gase wie beispielsweise Chlorwasserstoff, Ammoniak oder Schwefeldioxyd im selben Maße wie die atmosphärische Luft ausdehnen, überzeugte sich GAY-LUSSAC, indem er in zwei nebeneinandergestellten, kalibrierten Röhren gleiche Raumteile von Luft und einem der fraglichen Gase über Quecksilber abschloß. Beim Erwärmen in einem Luftbade sank in beiden Röhren bei Änderung der Temperatur die abschließende Quecksilbersäule um denselben Betrag. Mittels der gleichen Vorrichtung bewies er ferner, daß sich im Temperaturbereich von 60° bis 100° Ätherdampf ebenso wie Luft verhält und schloß aus der Gesamtheit dieser Ergebnisse, „daß alle Gasarten, unabhängig davon, welches ihre Dichtigkeit ist und wieviel Feuchtigkeit sie aufgelöst enthalten, und ebenso auch alle Dämpfe durch gleiche Grade von Wärme um gleichviel ausgedehnt werden".

Innerhalb der Temperaturgrenzen vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt des Wassers „vermehren die permanenten Gasarten ... ihr Volumen um 100/266,66 ihres anfänglichen Volumens ... für das hundertteilige Thermometer", doch bleibt zur vollen Abrundung der angestellten Untersuchungen noch übrig, „das Gesetz der Dilatation der Gasarten und der Dämpfe aufzusuchen und daraus den Koeffizienten der Dilatation für jeden bestimmten Wärmegrad abzuleiten und womöglich den wahren Gang des Thermometers zu bestimmen" [8].

Man sieht, daß hier von der Feststellung jener allgemeinen Gesetzmäßigkeit, die wir mit dem Namen GAY-LUSSACs zu bezeichnen pflegen, noch nicht die Rede ist. In einer tabellarischen Zusammenstellung der Längen- bzw. Volumenausdehnungskoeffizienten für feste, flüssige und gasförmige Stoffe, die sich im Januarheft der Annales de chimie et de physique für das Jahr 1816 befindet und die wahrscheinlich von GAY-LUSSAC selbst stammt, heißt es allerdings: „Die Herren GAY-LUSSAC und DALTON haben erkannt, daß die Luft und allgemein sämtliche Gase (fluides élastiques) sich auf dieselbe Weise und proportional der Temperatur ausdehnen. Von 0° bis 100° (beträgt) diese Ausdehnung volumenmäßig 0,375. Rechnet man die Ausdehnung von einem Grade n oberhalb des Nullpunkts an, so beträgt sie statt 1/266,6 (nunmehr) $1/(266{,}6 + n)$ ... Um das Volumen V eines Gases von der Temperatur t auf die tiefere Temperatur t_1 zu reduzieren, muß man es mit $(266{,}6 + t_1)$ geteilt durch $(266{,}6 + t)$ multiplizieren, und dieser Faktor wird zu $266{,}6/(266{,}6 + t)$, wenn man das Volumen V auf die Temperatur des Nullpunkts zurückführen will."

Eine Erweiterung dieses Verfahrens auf Temperaturen oberhalb des Siedepunktes erfolgte aber nur zögernd, so daß GEORG SIMON OHM in seinen „Grundzügen der Physik" Nürnberg 1854 (S. 208) zwar sagte: „Die Eigenschaft der trockenen Luftarten, sich in der Wärme auf ganz gleiche Weise auszudehnen, empfiehlt sie in hohem Grade zu thermometrischen Körpern, da sie bei gleichbleibendem Drucke durch ihre Ausdehnung die Temperatur gewissermaßen in absoluter Weise anzeigen." Er fügte aber im Hinblick auf die von DULONG und PETIT hinsichtlich der Längenausdehnung fester Körper gemachten Beobachtungen doch vorsichtig hinzu: „Ob dieses Gesetz der größeren Ausdehnung in höheren Temperaturen (wie man es für feste Stoffe ermittelt hatte) auch bei den Luftarten noch gültig sei, läßt sich in Ermanglung eines sichern Maßstabes bei ihnen nicht wohl entscheiden[1])".

Der Wert von 0,00375 je Celsiusgrad, den GAY-LUSSAC gefunden und durch spätere Versuche mit einer dilatometrischen Vorrichtung bestätigt hatte, die sich in BIOTs „Traité de physique expérimentale et mathématique", Paris 1816 (T. I., S. 183 ff. bzw. Taf. III, Fig. 66 und 67) beschrieben und abgebildet findet, schien durch das Ergebnis von Untersuchungen bestätigt zu werden, die etwa gleichzeitig auch DALTON anstellte. GILBERT wies freilich bereits 1803 nach, daß bei DALTON ein Rechenfehler unterlaufen und der von ihm angegebene Zahlenwert von 0,003726 in 0,003921 umzuändern war; da aber die dilatometrischen Versuche von GAY-LUSSAC selbst wie auch die 1815 von DULONG und PETIT veröffentlichten „Untersuchungen über die Ausdehnung der festen, flüssigen und gasförmigen Stoffe, und über die genaue Messung der Temperaturen" den 1802 angegebenen Ausdehnungs-

[1]) BERZELIUS vertritt in der 3. Auflage seines Lehrbuches der Chemie (Aus der schwedischen Handschrift des Verfassers übersetzt von F. WÖHLER, Bd. I. Dresden u. Leipzig 1833, S. 39/40) die Ansicht, daß im Hinblick auf die von DULONG und PETIT angestellten Versuche „Luft der einzige Körper ist, durch dessen Ausdehnung die relativen Wärmemengen bei ungleichen Temperaturen richtig gemessen werden können". Bei Temperaturen über 100° eilen die Angaben eines Quecksilberthermometers denen eines Luftthermometers voraus. „Die Luft ist daher der einzige zur Messung höherer Wärmegrade taugliche Körper; doch ist noch eine bequeme Art zu deren Anwendung für diesen Behuf zu erfinden." Bekanntlich wurde diese Aufgabe erst durch die von PHILIPP JOLLY angegebene Form eines Luftthermometers mit konstantem Volumen gelöst.

koeffizienten von 1/267 zu bestätigen schienen, hielten die Physiker an ihm fest, bis 1837 FREDERIK RUDBERG nachwies, daß alle diese Bestimmungen um fast 3% fehlerhaft waren [*9*].

Was zwei wissenschaftliche Luftfahrten anbetrifft, deren erste GAY-LUSSAC in Gemeinschaft mit BIOT am 24. August 1804 unternahm, während er die zweite am 16. September des gleichen Jahres allein ausführte, so sollten sie der Nachprüfung von Ergebnissen dienen, die der „physicien-aéronaute" E. G. ROBERTSON bei Aufstiegen in Hamburg (am 18. Juli bzw. 14. August 1803 gemeinsam mit LHOEST) und in St. Petersburg (jetzt Leningrad, am 30. Juni 1804 in Gemeinschaft mit SACHAROFF) erhalten haben wollte. Dabei konnte weder die von SAUSSURE vermutete Abnahme der Horizontalintensität des Erdmagnetismus mit der Höhe bestätigt werden noch die von ROBERTSON behauptete Änderung in der Zusammensetzung der Luft [*10*].

Eine berechtigte Kritik, die GAY-LUSSAC an einigen eudiometrischen Untersuchungen übte, deren Ergebnisse HUMBOLDT in den „Versuchen über die chemische Zerlegung des Luftkreises, Braunschweig 1799" veröffentlicht hatte, erregten die Aufmerksamkeit des berühmten Gelehrten, der erst kürzlich von seiner Reise durch die Äquinoktialgegenden des amerikanischen Kontinents zurückgekehrt war. Er ließ sich seinen um neun Jahre jüngeren Kritiker vorstellen, fand an ihm Gefallen und schlug ihm vor, gemeinsam „Untersuchungen über die eudiometrischen Mittel und über das Verhältnis der Bestandteile der Atmosphäre" anzustellen. Dabei zeigte sich, daß sogar kalt bereitete Lösungen von Schwefelalkalien keine hinreichend exakte Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft ermöglichten und daß es zweckmäßiger war, sich für diesen Zweck eines von VOLTA angegebenen Knallgaseudiometers zu bedienen. Bei den mit seiner Hilfe ausgeführten Versuchen konnten nicht nur die Explosionsgrenzen von Sauerstoff-Wasserstoffgemischen — auch solcher, die durch Beimischung von Stickstoff verdünnt waren — bestimmt werden, sondern es ergab sich zugleich, daß immer dann, wenn einer der beiden Bestandteile, Sauerstoff oder Wasserstoff, vollständig verbraucht wurde, ein sehr einfaches, ganzzahliges Verhältnis zwischen den Raummengen der beiden Reaktionspartner bestand. Es war — einer Äußerung HUMBOLDTs zufolge [*11*] — GAY-LUSSAC, der erkannte, daß sich Wasserstoff und Sauerstoff genau im Verhältnis 2:1 miteinander zu Wasser vereinigen.

Sowohl die letztgenannte Tatsache wie der Umstand, daß die Explosionsfähigkeit eines Knallgasgemisches bei angenähert gleichen Mengen überschüssigen Sauerstoffs wie zusätzlichen Stickstoffs erlischt, schien GAY-LUSSAC auffällig und weiterer Untersuchung wert. Die Vermutung, daß auch in diesen Fällen alle Gase ein gleiches oder vergleichbares Verhalten zeigen könnten, lag für einen GAY-LUSSAC, der nach eigenem Geständnis zu Verallgemeinerungen neigte, allzu nahe, als daß er ihr nicht hätte nachgehen sollen.

Er fand dazu aber vorerst noch keine Gelegenheit, weil ihn eine Reise, die er im Frühjahr 1805 in Gemeinschaft mit HUMBOLDT unternahm, über ein Jahr von Paris fernhielt. Sie führte die beiden Reisenden durch Frankreich, die Schweiz, Italien und Deutschland und fand ihren wesentlichen Niederschlag in der Mitteilung der „Beobachtungen über die (Horizontal)intensität und die Neigung der magnetischen Kraftwirkungen, angestellt in Frankreich, der Schweiz, Italien und Deutschland", die den ersten Band der Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil eröffnet. (Observations sur l'intensité et l'inclinaison des forces magnétiques, faites en France, en Suisse, en Italie et en Allemagne; gelesen im Institut am 8. September 1806.) Außerdem stellte GAY-LUSSAC während dieser Reise unter anderem auch noch fest, daß die im Meerwasser absorbierte Luft einen Anteil von rund 30 Vol.-% Sauerstoff enthält gegenüber 21% in der atmosphärischen Luft [*12*].

Sogleich nach seiner Rückkehr nach Paris nahm GAY-LUSSAC die Prüfung der ersten der ihm vorschwebenden Fragen in Angriff, die Frage, ob etwa sämtliche Gase dieselbe Kapazität für das besitzen, was für den Wärmegehalt charakteristisch ist, für das „Kalorikum"[1]). Die Versuche, die er darüber anstellte, lieferten zwar seinen Erwartungen widersprechende Ergebnisse, lehrten ihn aber gleichzeitig einige neue Tatsachen kennen, die ihm als höchst bedeutsam für die Wärmetheorie erschienen.

Es war bekannt, daß Luft, die sich bei konstanter Temperatur ausdehnt, Wärme aufnimmt, während beim Verdichten der Luft Wärme abgegeben wird. Man vermutete deshalb, daß verdünnte Gase eine größere Aufnahmefähigkeit für das Kalorikum haben als in verdichtetem Zustande und daß demgemäß in einem leeren Raum mehr davon enthalten ist als in einem gleichgroßen luftgefüllten. Mit dieser Vorstellung waren die Beobachtungen schwer vereinbar, die GAY-LUSSAC machte, als er trockene Luft aus einem damit gefüllten Ballon in einen gleichgroßen evakuierten überströmen ließ. Er stellte nämlich zu seinem Erstaunen fest, daß die Temperatur der in den leeren Ballen einströmenden Luft sich um ebensoviel Grade erhöhte wie die der sich ausdehnenden Luft des andern Ballons sich erniedrigte. Diese Erscheinung zeigte sich nicht nur bei Luft, welches immer der gewählte Druck sein mochte, sondern auch bei anderen Gasen, wobei GAY-LUSSAC noch die Vorsicht gebrauchte, durch Verkleinerung bzw. Vergrößerung der Durchtrittsöffnung die Austrittszeiten für alle Gase gleich zu machen.

Die Versuche wurden mit Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd angestellt. Als Ergebnis dieses „Ersten Versuches zur Bestimmung der Temperaturänderungen von Gasen, wenn sie ihre Dichte ändern, und Betrachtungen über ihre Aufnahmefähigkeit für das Kalorikum", (Premier essai pour déterminer les variations de température qu'éprouvent les gaz en changeant de densité, et considérations sur

[1]) Der französische Ausdruck „calorique" wurde zur Zeit seiner begrifflichen Prägung und Benutzung zumeist durch „Wärmestoff" verdeutscht. GEHLER in seinem „Physikalischen Wörterbuch", Bd. IV, S. 443, 534, und Bd. V, S. 32, Leipzig 1798, wendet diese Übersetzung für calorique oder caloricum ausschließlich an. Da aber die Vorstellungen, die man sich um 1800 vom Wesen der Wärme machte, recht mannigfache und keineswegs so eindeutige waren, wie es dem heutigen Leser scheinen könnte, wenn er das Wort „Wärmestoff" liest, so habe ich es vorgezogen, statt dessen die Bezeichnung „Kalorikum" zu verwenden.

Wer sich über die damals gängigen Vorstellungen vom Wesen der Wärme näher unterrichten will, findet hinreichend Material in den beiden ersten — übrigens wörtlich übereinstimmenden — Ausgaben des GEHLERschen Wörterbuches. Nachzuschlagen ist darin unter den Stichworten: Feuer, Phlogiston, Sauerstoff, Verbrennung, Wärme, sowie im Registerbande unter calorique.

leur capacité pour la calorique) faßte GAY-LUSSAC zusammen[1]):

1.- Wenn ein leerer Raum sich mit einem Gas füllt, stammt das freigegebene Kalorikum nicht von einem eventuell darin verbliebenen Luftrest her.

2. Wenn man zwei gegebene Räume, deren einer leer und deren anderer gasgefüllt ist, miteinander in Verbindung setzt, sind die Temperaturänderungen, die in jedem dieser Räume stattfinden, einander gleich.

3. Für ein und dasselbe Gas sind diese Temperaturänderungen den Dichteänderungen des Gases proportional.

4. Die Temperaturänderungen sind nicht für alle Gase die gleichen. Sie sind um so größer, je kleiner die spezifischen Gewichte der Gase sind.

5. Die Aufnahmefähigkeit eines gegebenen Gases für das Kalorikum nimmt bei gleichem Rauminhalt mit der Dichte ab.

6. Die Aufnahmefähigkeiten der Gase für das Kalorikum sind für gleiche Volumina um ebenso vielmal größer, als ihre spezifischen Gewichte kleiner sind."

Auf die hier behandelte Frage kam GAY-LUSSAC später (1820) noch einmal zurück in einer in den Annales de chimie et de physique abgedruckten Arbeit „Sur le Calorique du vide" (Über den Gehalt des Vakuums an Kalorikum). Er überzeugte sich durch Versuche davon, daß ein im Barometervakuum angebrachtes, sehr empfindliches Luftthermoskop keine Temperaturänderung anzeigt, wenn man das Volumen dieses evakuierten Raumes sehr rasch vergrößert oder verkleinert. Zu diesem Zwecke wurde ein Glasrohr von 75 mm Durchmesser und rund 1 m Länge am oberen Ende mit einer Metallplatte verschlossen, in die die Röhre eines kleinen Thermoskops und die durch einen Hahn verschließbare Leitung zu einer Luftpumpe luftdicht eingekittet waren. Das mit ausgekochtem Quecksilber gefüllte Rohr wurde mittels einer Luftpumpe möglichst weitgehend evakuiert, bevor man das Quecksilber durch Heben eines eisernen Mantelgefäßes, in dessen Quecksilberfüllung das untere Ende des Glasrohrs eintauchte, bis an die obere Abschlußplatte und die Hahnbohrung aufsteigen ließ. Nahm man jetzt nach erfolgtem Temperaturausgleich mit der Umgebung durch Senken oder Heben des Eisengefäßes Volumenänderungen vor, ohne daß dabei die Kugel des Thermoskopes mit dem Quecksilber in Berührung kam, so waren keinerlei Andeutungen für eine Temperaturänderung wahrnehmbar. Weil aber das Kalorikum durch die Glaswand oder das Quecksilber nicht augenblicklich, sondern nur auf dem Wege eines Ausbreitungsvorganges von Masseteilchen zu Masseteilchen würde entweichen können, folgt aus dem negativen Ergebnis dieses Versuches, daß das Vakuum nicht in der Art der wägbaren Körper Kalorikum enthalten kann.

Wenn Körper sich im Vakuum erwärmen lassen oder auch in ihm sich abkühlen, muß doch, so wird man vielleicht einwerfen, auch im leeren Raum Kalorikum vorhanden sein. Das läßt sich wohl nicht bestreiten. „Man darf indessen nicht das Kalorikum, das den leeren Raum durchströmt, mit demjenigen verwechseln, das in den (wägbaren) Körpern enthalten ist. In letzteren kann man es seiner Menge nach messen, ganz gleich, ob man das Kalorikum als einen Stoff oder als eine (Art) Bewegung auffaßt. Im leeren Raum hingegen kann man, ohne von den Versuchsergebnissen abzuweichen, das Kalorikum nur als in Strömung befindlich auffassen, als ein Etwas, das die Körper einander zustrahlen, genau so, wie man in einem durch eine Kerze erhellten leeren Raum kein anderes Licht sich vorzustellen vermag als das ihn im Augenblick durchflutende.

... Das Vakuum bedarf nur einer unendlich kleinen Wärmemenge (d'une quantité de chaleur infiniment petite), um sich mit einem (wärmeausstrahlenden) Körper ins Gleichgewicht zu setzen. Mithin ist es ganz augenscheinlich, daß das Vakuum keine andere Wärme enthält als diejenige, von der es in Gestalt strahlender Wärme augenblicklich durchströmt wird, und daß deren Menge unendlich klein und meßtechnisch nicht nachweisbar ist." Aus den früher angestellten Versuchen mit den beiden Ballons, von denen der eine leer, der andere luftgefüllt war, folgt dieses Ergebnis nämlich nicht mit zwingender Gewißheit [*13*].

Unschwer erkennt man, daß es die Fragen nach dem Wesen der Wärme und nach der zweckmäßigsten Festlegung des Temperaturbegriffs waren, die GAY-LUSSAC, DULONG und PETIT u. a. zu Untersuchungen dieser und ähnlicher Art veranlaßten, zu Arbeiten, die sich nur dann zutreffend in den wissenschaftsgeschichtlichen Zusammenhang einordnen lassen, wenn man sich ihres weitgehend chemischen Charakters bewußt wird. Chemiker waren es, die die Bezeichnung „Calorique" einführten an Stelle der zuvor gebräuchlichen Ausdrücke „Chaleur" (Wärme), „Principe de la chaleur", „Fluide igné" (Feuerfluidum), „Feu" (Feuer) oder „Matière du feu et de la chaleur" (Feuer- und Wärmematerie), und es ist bezeichnend, daß in LAVOISIERs „Traité élémentaire de chimie" an der Spitze des „Tableau des substances simples" (Tafel der elementaren Stoffe) „Lumière" (Lichtstoff) und „Calorique" stehen.

Als Kalorikum, so heißt es im 1. Kapitel des ersten Teils dieser Einführung in die Chemie, haben wir bei Aufstellung der neuen chemischen Nomenklatur „die Ursache der Wärme, das in höchstem Grade elastische Fluidum bezeichnet, das sie hervorruft. . . . (Diese neue Bezeichnung hat unter anderem den Vorzug), daß sie sich den verschiedenartigsten Auffassungen anzupassen vermag. . . . Wir brauchen nicht einmal vorauszusetzen, daß das Kalorikum ein wirklicher Stoff ist. Es genügt, . . . daß es irgend etwas repulsiv Wirkendes ist, das die Stoffteilchen auseinanderdrängt (qui écarte les molécules de la matière), und man kann dann seine Wirkungen ganz abstrakt und mathematisch behandeln" [*14*].

GAY-LUSSACs Lehrer, BERTHOLLET und HAUY, bildeten diese Vorstellung weiter aus, und der Erstgenannte legte im Rahmen seiner an den Écoles normales gehaltenen Vorlesungen über Chemie dar, daß das Kalorikum, das Prinzip, das die Wärmeempfindungen wie die Wärmewirkungen hervorbringt, von diesen Wirkungen wohl zu unterscheiden sei. Es ist hypothetischen Charakters, und man kann die ihm

[1]) Der Text dieser wichtigen Abhandlung ist leicht zugänglich, da MACH ihn im Anhang zu seinen „Prinzipien der Wärmelehre, Leipzig 1896" abgedruckt hat. Die Beschreibung der Versuchsanordnung und Versuchsergebnisse gibt MACH S. 198 bis 200 seines Buches. Aus der Abhandlung von GAY-LUSSAC geht unter anderem noch hervor, daß bereits JOHN LESLIE (1766 bis 1832) sich eines Ausströmungsapparates bediente, bei dem aus den Quadraten der Ausströmungszeiten eines gegebenen Volumens auf das Verhältnis der Gasdichten geschlossen wurde. Ich finde diese Tatsache in keiner der mir bekannten Geschichten der Physik erwähnt.

beizulegenden Eigenschaften sich am einfachsten veranschaulichen, wenn man die mannigfachen Erscheinungen des Wärmeaustauschs oder der Wärmebindung in Analogie zu dem Verhalten des Kalks oder gewisser Salze gegenüber dem Wasser betrachtet.

Unter den dargelegten Vorbehalten und Voraussetzungen „kann dann das Kalorikum als ein elastisches Fluidum betrachtet werden, das sich mit den Masseteilchen (molécules) der Körper vereinigt. Bei dieser Vereinigung verliert es einen mehr oder minder großen Anteil seiner elastischen Eigenschaften. Durch seine restliche Elastizität sucht es die Masseteilchen der Körper auseinander zu treiben und ruft die hiervon abhängigen physikalischen Erscheinungen hervor. Als ein der chemischen Anziehung unterworfenes Grundwesen (principe) verbindet es sich (mit den Körpern) in mehr oder minder großer Menge, haftet mehr oder minder kräftig (an ihnen), und seine Abmessungen verkleinern sich mehr oder minder. Bei Annäherung an den Sättigungszustand kann es (dem Körper, in dem es sich befindet,) von anderen Körpern, die verhältnismäßig weniger an ihm gesättigt sind, entzogen werden. Dieser Anteil, der bei Erniedrigung oder Erhöhung der Temperatur fortgenommen bzw. hinzugenommen wird, ruft die Erscheinungen der spezifischen Wärme hervor. Der Betrag, der (chemisch) fester gebunden ist und den wir als (chemisch) gebundenes Kalorikum (calorique combiné) bezeichnen, äußert wahrnehmbare Wirkungen nur bei Änderungen der Verbindung. Der bei Temperaturänderungen freiwerdende Anteil setzt sich mehr oder weniger rasch mit den Affinitäten der andern Körper ins Gleichgewicht, entsprechend deren besser oder schlechter leitenden Natur. Wenn das Kalorikum auf keinen ausreichenden Widerstand trifft, nimmt es seinen (wesenseigentümlichen) elastischen Zustand wieder an und bildet die strahlende Wärme" [*15*].

Ganz ähnliche Anschauungen vertrat in seinen Vorlesungen über Physik RENÉ HAUY, der ebenfalls hervorhob, daß das Wärmefluidum ebenso wie die elektrischen oder magnetischen Fluida nur etwas Fiktives, eine für die Theorienbildung zweckmäßige Hilfsvorstellung darstellt. Es sollen damit nicht Wesenheiten von einer doch nur zweifelhaften Existenz bezeichnet werden, sondern gedankliche Gebilde, die als Haftpunkte für die wohlbekannten Kräfte aufgefaßt werden können, Kräfte, wie sie beim Zustandekommen der (beobachtbaren) Erscheinungen wirksam sind (pour donner, par la pensée, un sujet à l'action des forces connues, qui concourent à la production des phénomènes). HAUY bevorzugte gegenüber der ebenfalls als berechtigt anerkannten kinetischen Auffassung der Wärme die auch von BERTHOLLET vertretene Wärmestofftheorie und betonte insbesondere: „Es ist Aufgabe der Chemie, die Wirkungen klarzulegen, die von der Bindung und Entbindung des Kalorikums und ganz allgemein von der Art abhängen, in der es bei der Bildung und Zerlegung der Körper mitwirkt. Wir werden es (vom Standpunkt der Physik aus dagegen) nur in seinem gewöhnlichen Zustande betrachten, wobei es beständig seine (als Repulsivkraft sich bemerkbar machende) Elastizität äußert [*16*]."

Mit diesen Anführungen und Darlegungen dürfte der Charakter der Ideen hinreichend gekennzeichnet sein, die GAY-LUSSAC zu seinen Untersuchungen zur Wärmelehre veranlaßten und ihn dabei leiteten. Zu ihnen haben wir auch noch die Bestimmungen des Verhältnisses der spezifischen Wärmen c_p/c_v zu rechnen, die er — zum Teil in Gemeinschaft mit JEAN JOSEPH WELTER — 1822 ausführte. Während Messungen der Kapillaritätskonstanten und der Adhäsion von Flüssigkeiten an festen Körpern (1805) sich an der Grenze von Physik und physikalischer Chemie bewegen, wird man die Konstruktion eines tragbaren Heberbarometers (1816) sowie die Teilnahme an Versuchen zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Luft (durchgeführt von ARAGO und HUMBOLDT in Gemeinschaft mit BOUVARD, GAY-LUSSAC, MATHIEU und PRONY 1822,) den Untersuchungen auf dem Gebiete der Physik im engeren Sinne zuzuzählen haben.

Für die Generation, der BERZELIUS, DALTON, DAVY und GAY-LUSSAC angehörten, ist bezeichnend, daß ihre führenden Persönlichkeiten sich als Forscher auf mehr als nur einem Gebiete betätigten. Das gilt weitgehend für GAY-LUSSAC selbst. Dennoch waren es in erster Reihe Fragen der Chemie, die ihn beschäftigten, und hier fesselten ihn vor allem — fast möchte man sagen: selbstverständlich — alle die Probleme, die mit der seit Beginn des Jahrhunderts sich entwickelnden chemischen Atomistik in Zusammenhang standen. Diesem Aufgabenkreise gehört eine im Jahre 1808, dem vielleicht fruchtbarsten in GAY-LUSSACs wissenschaftlichem Leben, ausgeführte Untersuchung an, deren Titel lautet „Sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres". (Über die Verbindungen gasförmiger Stoffe miteinander). Ihre Ergebnisse wurden der Société Philomatique am 31. Dezember 1808 mitgeteilt und im zweiten Bande der Mémoires de la Société d'Arcueil (1809) veröffentlicht.

Die Tatsache, daß sich genau 200 Raumteile Wasserstoff mit 100 Raumteilen Sauerstoff verbinden, hatte GAY-LUSSAC zu der Vermutung geführt, daß ähnlich einfache Zahlenverhältnisse vielleicht auch bei anderen gasförmigen Verbindungen nachweisbar sein möchten. Denn während feste und flüssige Körper bei Druckänderung oder Temperaturerhöhung keine allgemeingültige Gesetzmäßigkeit erkennen lassen, ist dies bei den Gasen der Fall. Vermutlich ist es also „die Anziehungswirkung der Massenteilchen, die bei den festen und flüssigen Körpern die Änderung ihrer spezifischen Eigenschaften bedingt (L'attraction des molécules dans les solides et les liquides est donc la cause, qui modifie leurs propriétés particulières), und anscheinend zeigen sich erst nach der völligen Aufhebung dieser Anziehungswirkung, wie dies bei Gasen der Fall ist, einfache und strenge Gesetzmäßigkeiten (des lois simples et régulières)" [*17a*].

GAY-LUSSAC führte Messungen an der Reaktion von Ammoniakgas mit Bortrifluorid, Chlorwasserstoffgas und Kohlendioxyd aus. Er zog ferner die Ergebnisse seiner eigenen Untersuchungen „über die Zerlegung der Sulfate durch die Wärme" (Mém. d'Arcueil, T. 1, S. 215/31) heran, in denen er gefunden hatte, daß sich bei Gegenwart von Wasser 100 Raumteile Schwefelsäureanhydrid mit 47,49 Raumteilen Sauerstoff zu Schwefelsäure verbinden, und rundete diese Zahlen jetzt auf das Verhältnis 100:50 ab. Weiterhin stützte er sich auf Zahlenwerte, die der jüngere (AMÉDÉE) BERTHOLLET für die Zusammensetzung des Ammoniaks aus seinen Elementarbestandteilen und DAVY für die der Stickoxyde gefunden hatte, und zog aus alledem den Schluß:

„Die Verbindungen gasförmiger Stoffe miteinander erfolgen stets nach allereinfachsten Verhältnissen und zwar solcherart, daß einer (Raum-)Einheit des einen Stoffes eine, zwei oder höchstens drei des anderen entsprechen. Solche Volumenbeziehungen beobachtet man nicht bei festen und flüssigen Stoffen oder bei Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse. Sie sind ein weiterer Beweis dafür, daß in der Tat nur im gasförmigen Zustande die Körper sich unter den gleichen Bedingungen (dans les mêmes circonstances) befinden und strenge Gesetzmäßigkeiten aufweisen. Bemerkenswert ist, daß Ammoniakgas ein dem seinen genau gleiches Volumen der gasförmigen Säuren neutralisiert, und wahrscheinlich würden sich unter der Voraussetzung, daß sie sich im gasförmigen Zustande befänden, bei sämtlichen Säuren und Basen jeweils gleiche Raumteile zu neutralen Salzen verbinden. . . . Die bei der Verbindung von Gasen auftretenden Volumenänderungen stehen gleichfalls in einfachen Zahlenbeziehungen zum Volumen irgendeines von ihnen, und auch diese Eigenschaft ist eine Eigentümlichkeit der gasförmigen Substanzen [*17b*]."

Seines Volumengesetzes bediente sich schon GAY-LUSSAC selbst mit gutem Erfolge zur Berechnung von Dampfdichten und stellte auf diese Weise unter anderem fest, daß die Dichte des Quecksilberdampfes das Zwölffache der Dichte des (atomaren) Sauerstoffs ist. Seine volle Wirksamkeit konnte dieses Gesetz, gegen dessen Anwendung auf die Atomtheorie DALTON allerdings heftigen Einspruch erhob, jedoch erst erlangen, als die von AVOGADRO (1811) und AMPÈRE (1814) ausgesprochene, durch GAY-LUSSACs Arbeit angeregte Hypothese dank des Eintretens von STANISLAO CANNIZARRO für sie nach 1858 allgemeine Anerkennung fand.

Voraussetzung für die Durchführung des DALTONschen Grundgedankens war die sichere Entscheidung darüber, bei welchen damals bekannten Stoffen man es mit chemischen Elementen und bei welchen man es mit Verbindungen zu tun hatte. Es ist das gemeinsame Verdienst von GAY-LUSSAC, DAVY und BERZELIUS, zur Klärung der hier strittigen Fragen Wesentliches beigetragen zu haben. In dieser Hinsicht war vor allem die Entdeckung der beiden Alkalimetalle Natrium und Kalium durch HUMPHRY DAVY im Jahre 1807 von Bedeutung. Sie gab aber auch den Anstoß zu einer Reihe von Untersuchungen, die GAY-LUSSAC in Gemeinschaft mit THENARD unternahm, und über die beide Forscher noch im Laufe des Jahres 1808 berichteten.

In der ersten dieser Arbeiten, die dem Institut am 7. März 1808 vorlag, wurde ein neues, rein chemisches Verfahren zur Darstellung der Alkalimetalle angegeben, in der zweiten eine eingehende Beschreibung der physikalischen Eigenschaften und der chemischen Reaktionen beider Stoffe geliefert. In einem dritten Berichte vom 16. Mai 1808 zogen GAY-LUSSAC und THÉNARD aus dem Verhalten des Ammoniakgases gegenüber dem Kalium den Schluß, „daß die Alkalimetalle keineswegs Elemente, sondern Verbindungen von Wasserstoff und Alkali sind." Sie gelangten zu dieser uns sonderbar anmutenden Auffassung auf Grund der Feststellung, daß bei der Zersetzung des zunächst gebildeten grünlich-grauen Stoffes — es handelt sich dabei um die Verbindung KNH_2 — die anfangs vorhandene Menge an Ammonik wiedererhalten wird. Als Lieferant für den bei der Reaktion ursprünglich freigegebenen Wasserstoff schien ihnen daher keine andere Substanz in Frage zu kommen als das Alkalimetall selbst, das somit nicht elementarer Natur sein konnte. Daß ähnliche Ansichten über die Konstitution der Metalle auch wesentlich später noch in Erwägung gezogen wurden, geht unter anderem aus der dritten, von FR. WÖHLER übersetzten Auflage des Lehrbuches der Chemie von BERZELIUS (Zweiter Band, Dresden und Leipzig 1833; S. 278) hervor, wo ausdrücklich gesagt wird: „Sind die Metalle einfache Körper, oder sind sie zusammengesetzt? Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse erlaubt wohl nicht die bestimmte Beantwortung dieser Frage, und wir können darüber nur Vermutungen aufstellen."

In Fortführung ihrer Arbeiten über die Reaktionen der Alkalimetalle untersuchten GAY-LUSSAC und THÉNARD auch das Verhalten der Borsäure gegenüber metallischem Kalium. Sie wiesen nach, daß diese Säure sauerstoffhaltig ist, und vermochten aus ihr einen graugrünen, wasserunlöslichen und verbrennlichen Grundbestandteil abzuscheiden, für den sie in ihrem fünften Mémoire den Namen Bor (bore) vorschlugen. Dagegen scheiterten, wie sie in ihrer sechsten Abhandlung mitteilen mußten, alle Bemühungen, aus chemisch reiner Flußsäure das Radikal zu isolieren und dann wieder daraus die Säure zu gewinnen. (Nous cherchons à avoir l'acide fluorique parfaitement pur, pour en isoler le radical et recomposer cet acide.) Doch gelang ihnen dafür unter anderem die Darstellung eines „gas fluoborique", des bereits erwähnten Bortrifluorids.

Nachdem sie auch noch das Verhalten des Kaliummetalls gegenüber den Salzen der Alkali-, Erdalkali- und Schwermetalle, sowie gegenüber den Metalloxyden studiert hatten, behandelten die beiden Forscher in dem letzten und achten ihrer Berichte, der am 27. Februar 1809 vor dem Institut verlesen wurde, „Die Natur und die Eigenschaften der Salzsäure (acide muriatique) und der oxygenierten Salzsäure (acide muriatique oxigéné)". Zu den bemerkenswerten Ergebnissen dieser Untersuchung gehört der Hinweis auf die Rolle, die Spuren von Feuchtigkeit beim Verlauf von Gasreaktionen spielen, vor allem aber die Beobachtung, daß sich bei Belichtung mit Sonnenlicht gleiche Volumina von Chlor und Wasserstoff explosiv zu gasförmiger Salzsäure vereinigen.

Über die Konstitution der oxygenierten Salzsäure vermochten GAY-LUSSAC und THÉNARD sich nicht völlig klar zu werden, obwohl sie erkannten, daß man sich vom Wesen dieser Substanz eine andere Vorstellung als die bis dahin übliche zu bilden habe. „Man hatte sie bislang", so sagen sie, „als einen besonders leicht zersetzlichen Stoff betrachtet; jetzt sieht man, daß sie ganz im Gegenteil der Einwirkung der kräftigsten Agentien widersteht und daß man sie nur bei Gegenwart von Wasser oder von Wasserstoff in Salzsäuregas überführen kann". Man möchte daher beinahe vermuten — so etwa schließt die Abhandlung —, daß man es beim oxygeniert salzsauren Gas mit einem Stoff von elementarem Charakter zu tun hat, doch soll nicht zugunsten dieser Annahme entschieden werden, soviel auch für sie spricht. Noch besser läßt sich die Gesamtheit der Beobachtungen nämlich deuten, wenn man den fraglichen Stoff als eine chemische Verbindung ansieht [*18*].

Die soeben besprochenen acht Abhandlungen sind in ihrer Gesamtheit geeignet, ein gutes Bild von der Vielfältigkeit der Interessen und der Fähigkeiten GAY-LUSSACs und von dem staunenerweckenden Maße seiner Arbeitsfähigkeit zu geben. Zusammen mit einigen weiteren Untersuchungen wurden sie in den beiden Bänden der „Recherches physico-chimiques faites ... par Mrs. GAY-LUSSAC et THÉNARD, Paris 1811" veröffentlicht, Untersuchungen, zu denen auch diejenigen über ein verbessertes Verfahren zur organischen Elementaranalyse gehören. 1809/10 führten nämlich GAY-LUSSAC und THÉNARD in die organisch-chemische Analysentechnik einen Kunstgriff ein, dessen sich bereits LAVOISIER bedient hatte, ohne ihn aber bekannt zu geben. Statt die zu analysierende Substanz in reinem Sauerstoff zu verbrennen, gaben sie ihr einen Sauerstoffträger in Gestalt von chlorsaurem Kalium bei. Einige Jahre später (1815) brachte GAY-LUSSAC statt des Kaliumchlorats das Kupferoxyd für die Verbrennungsanalyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen in Vorschlag, ein Verfahren, auf das er nach eigener Aussage CHEVREUL bereits 1813 hingewiesen hatte.

Wir versagen es uns, ausführlich auf die mannigfachen Untersuchungen einzugehen, durch die GAY-LUSSAC die anorganische wie die organische Chemie gefördert hat. Nur seiner wahrhaft klassischen Arbeiten über das Jod und über die Cyanwasserstoffsäure, durch die er wichtige Beiträge zur Erkenntnis des Wesens der Säuren und zur Entwicklung der Lehre von den zusammengesetzten Radikalen geliefert hat, soll hier in Kürze gedacht werden.

Die „Untersuchungen über das Jod", jenen 1811 von BERNARD COURTOIS entdeckten Stoff, wurden dem Institut am 1. August 1814 vorgelegt und im 91. Bande der Annales de chimie abgedruckt. Sie stellen nach WILHELM OSTWALDs Urteil „eine der ersten und für alle Zeiten eine der besten Monographien eines einzelnen chemischen Elements und seiner wichtigsten Verbindungen" [*19a*] dar. Hier findet man nicht nur das für die Synthesen organisch-chemischer Stoffe später so bedeutungsvoll gewordene Jodäthyl erstmals beschrieben, sondern auch die Jodsäure und ihre Salze, das rote und das gelbe Quecksilberjodid. Man liest darin unter anderem aber auch die bemerkenswerten Sätze:

„Das Jod geht mit Wasser, dem man es beigemengt hat, bei der Destillation über. Man glaubte daher anfangs, es habe ungefähr einerlei Flüchtigkeit mit dem Wasser. Dies ist jedoch ein Irrtum. Bei der Siedetemperatur des Wassers mengt sich Joddampf dem Wasserdampfe in eben der Menge bei, in der er einen ebensogroßen leeren Raum erfüllen würde.... Dieselbe Erscheinung findet bei den ätherischen Ölen statt, die für sich allein erst bei einer Temperatur von ungefähr 155° C sieden und die man doch, wenn man sie mit Wasser mengt, bei einer Temperatur von 100° C überdestilliert [*19b*]."

Gerade die Untersuchungen über das Jod waren es auch, die GAY-LUSSAC zum Aufgeben seiner früheren Ansicht über die Natur der oxygenierten Salzsäure und zur Annahme der von DAVY seit 1810 vertretenen Auffassung veranlaßten, daß man es im chloric gas oder chlorine — die Bezeichnung Chlor brachte GAY-LUSSAC 1813 in Vorschlag — mit einem chemischen Element zu tun habe. Eine gegen Ende der Abhandlung über das Jod stehende Anmerkung, die in doppelter Hinsicht bemerkenswert ist, soll nicht übergangen werden. Sie deutet voraus auf eine andere von GAY-LUSSAC bereits in Angriff genommene Untersuchung und zugleich auch auf seine sich festigende Überzeugung, daß die Anwesenheit von Sauerstoff kein unbedingtes Erfordernis ist, um einem Stoffe Säurecharakter zu geben, und daß es neben den sauerstoffhaltigen auch sauerstofffreie Säuren gibt. „Nach einigen Versuchen, die ich angestellt habe und bald bekannt machen werde", so heißt es unter anderem in der Anmerkung, „bin ich geneigt, die Blausäure für eine Säure zu halten, die den Säuren aus Chlor, Jod oder Schwefel und Wasserstoff analog ist, nur daß ihr Radikal ein zusammengesetztes ist und aus Stickstoff und Kohlenstoff besteht" [*19c*].

Die angekündigte Arbeit über die Berlinerblausäure (Sur l'acide prussique) erschien im folgenden Jahre (1815). GAY-LUSSAC klärte darin nicht nur die Natur der zuerst 1809 von ITTNER, zwei Jahre später auch von ihm selbst wasserfrei in gasförmigem Zustande dargestellten Cyanwasserstoffsäure auf, sondern wies auch nach, daß die 1789 von BERTHOLLET durch Einwirkung von Chlor auf Blausäure gewonnene „oxygenierte Blausäure" nichts anderes als Chlorcyan ist. Das unstreitig bemerkenswerteste Ergebnis dieser Forschungen war jedoch die Feststellung, daß ein zusammengesetzter Stoff, der sich in Gestalt des Dicyans isolieren ließ, in chemischen Verbindungen sich ganz wie ein elementarer Stoff verhält und daß demnach die bisher den Elementen allein vorbehaltene Bezeichnung Radikal (= Stammwurzel oder Grundstoff) auch auf Elementenkomplexe übertragen werden durfte.

Man sieht, daß es sich auch hier wieder um Probleme von grundsätzlicher Bedeutung handelte, deren endgültige Lösung allerdings einer jüngeren Generation von Forschern vorbehalten war. JEAN BAPTISTE DUMAS und GAY-LUSSACs größter Schüler, JUSTUS LIEBIG, wurden ihre Führer. LIEBIG war es, der das von seinem Lehrer verbesserte Verfahren der organischen Elementaranalyse zu noch höherer Vollkommenheit entwickelte, und bei der von GAY-LUSSAC und LIEBIG gemeinsam ausgeführten Analyse der Knallsäure zeigte sich 1824 überraschend und zum ersten Male in voller Deutlichkeit diejenige Erscheinung, der sechs Jahre später BERZELIUS den Namen Isomerie gab. Die Tatsache, daß die Knallsäure ihrer prozentischen Zusammensetzung nach vollkommen mit der von LOUIS NICOLAS VAUQUELIN 1818 vermuteten, von FRIEDRICH WÖHLER 1822 näher untersuchten Cyansäure übereinstimmt, ließ es schon GAY-LUSSAC als wahrscheinlich erscheinen, daß man die so verschiedenen Eigenschaften dieser beiden gleich zusammengesetzten Stoffe nur durch die Annahme einer unterschiedlichen Anordnung ihrer Elementarbestandteile werde erklären können. (Il faudrait pour expliquer leur différence admettre entre leurs éléments un mode de combinaison différent.)[1])

[1]) Man vergleiche hierzu: M. BLOCH, GAY-LUSSAC und THÉNARD (In: Das Buch der großen Chemiker, herausgeg. von Dr. GÜNTHER BUGGE. Bd. I. Berlin 1929, S. 386—404). In dieser Studie findet sich die chemische Seite von GAY-LUSSACs Forschertätigkeit ausführlich gewürdigt, so daß sich ein näheres Eingehen darauf erübrigt. Berichtigend ist lediglich zu sagen, daß GAY-LUSSAC die Darstellung des Jodäthyls — er nennt es Jodwasserstoff-Äther — bereits in seinen „Untersuchungen über das Jod" 1814 beschreibt und nicht erst 1818, wie BLOCH S. 397 angibt.

Für einen Schüler und Lehrer der École polytechnique kann es beinahe als selbstverständlich angesehen werden, daß er neben seinen rein wissenschaftlichen Forschungen auch die Anwendung der gewonnenen Kenntnisse und Erkenntnisse auf die technische Praxis nicht vernachlässigte. Schon seine Stellung als Mitglied des Comité consultatif des arts et métiers, des Ausschusses für die Verbesserung der Fabrikation des Pulvers und des Salpeters und als Essayeur du Bureau de garantie de la monnaie nötigte GAY-LUSSAC, sich mit chemisch-technischen und analytischen Fragen zu beschäftigen. Wir verdanken dieser Seite seiner Tätigkeit die Verbesserung der maßanalytischen Verfahren, wie sie in einer Anleitung zur Chlorometrie (1824), zur Acidimetrie (1828) und vor allem in der „Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide", Paris 1833 enthalten sind, dem „Vollständigen Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probieren", wie es in der 1833 in Braunschweig erschienenen LIEBIGschen Übersetzung dieser Schrift heißt. Hierher sind auch die Anleitung zum Gebrauch des 100grädigen Alkoholometers (Instruction pour l'usage de l'alcoholomètre centésimal, Paris 1824) und die Einführung des mit Schwefelsäure berieselten GAY-LUSSAC-Turms zu rechnen, dessen Verwendung zur Absorption der aus der Bleikammer entweichenden Stickoxyde GAY-LUSSAC bereits 1827 in Vorschlag brachte, der aber erst 1842 auf sein Betreiben in der Schwefelsäurefabrik in Chauny zur Anwendung gelangte [*20*].

Ganz ohne Zweifel sind die Verdienste groß, die GAY-LUSSAC sich um die organische wie die anorganische, die analytische wie die technische Chemie erworben hat. Dennoch scheinen uns seine Leistungen auf dem Gebiete der physikalischen Chemie noch höherer Bewunderung wert. Hier wurde er wirklich zum Bahnbrecher und führte, getreu dem Geiste eines LAVOISIER und BERTHOLLET, physikalische Betrachtungsweisen und Bestimmungsverfahren in die chemische Forschung ein. Mit Recht hat MAX BLOCH hervorgehoben, daß wir es den Arbeiten von GAY-LUSSAC verdanken, wenn wir seitdem „die physiko-chemische Charakteristik einer chemischen Verbindung wie auch die Bestimmung des Grades ihrer Reinheit durch physikalische Methoden" vornehmen [*21*].

Die Stellung, die GAY-LUSSAC in der neueren Entwicklung der physiko-chemischen Wissenschaften einnimmt, zeichnet sich bei geschichtlicher Rückschau klar und deutlich ab. Der Weg der theoretischen und physikalischen Chemie, der von den Fragestellungen eines TORBERN BERGMAN und CLAUDE LOUIS BERTHOLLET seinen Ausgang nahm, leitet in einer seiner Verzweigungen zu GAY-LUSSAC und über ihn weiter zu den Fragestellungen und Formulierungen eines JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF und seiner Nachfolger. Zum Beweise dessen mögen abschließend hier einige Äußerungen stehen, die man in GAY-LUSSACs „Betrachtungen über die chemischen Kräfte" liest und die lauten:

„Ebenso wie der Dampfdruck (l'élasticité des vapeurs) ändert sich die Löslichkeit eines Stoffes (la dissolution d'un corps) mit der Temperatur. Sie ist ohne Zweifel auch mit der wechselseitigen Verwandtschaft (l'affinité réciproque) von Lösungsmittel und gelöstem Stoff verknüpft. Da aber die Wirkungen der Verwandtschaft sich mit der Temperatur nicht ändern, während dies bei denen der Auflösung sehr wesentlich der Fall ist, muß man offenbar zugeben, daß bei der Lösung ebenso wie bei der Verdampfung (dans la vaporisation) das Ergebnis für eine bestimmte Temperatur wesentlich begrenzt wird durch die Zahl der Masseteilchen (molécules; damals noch nicht von atomes scharf unterschieden), die in einer gegebenen Menge der Lösung vorhanden sein können. Sie scheiden sich daraus infolge derselben Ursache ab, infolge deren die elastischen Teilchen (die Gasmolekeln) sich bei Temperaturerniedrigung kondensieren, und vermutlich ebenso wie die letzteren infolge der Einengung und Verringerung des Lösungsvolumens (par la compression et la réduction de volume du dissolvant).

Wird die Temperatur einer gesättigten Lösung gesenkt, so scheiden sich die bei der neuen Temperatur überschüssigen Teilchen (des gelösten Stoffes) ab, nicht auf Grund einer Kohäsion, die man als zwingenden Anlaß zu ihrer Trennung oder Vereinigung annimmt, sondern weil sie in dem Lösungsmittel nicht mehr gelöst gehalten werden können, ähnlich wie dies bei gesättigtem Dampfe in einem abgeschlossenen Volumen der Fall ist, wenn man ihn abkühlt. Dabei spielt es keine Rolle, ob die aus dem Innern der Lösung ausgeschiedenen Teilchen nach ihrer Ausscheidung in den festen, den flüssigen oder sogar den gasförmigen Zustand übergehen.

Eine Lösung hat also wesentliche Züge mit dem Dampfzustande gemein, insofern die eine wie der andere abhängig von der Temperatur ist und deren Änderungen folgt. In dieser Hinsicht weisen beide bezüglich der Wirkungen zwar keine absolute Identität, aber doch eine weitgehende Analogie auf. Ihr eigentlicher Unterschied besteht darin, daß die Gasteilchen keines Lösungsmittels bedürfen, um sich in einem gegebenen Raume halten zu können; ihre Abstoßungskraft (force répulsive) genügt für diesen Zweck. Im Gegensatz dazu vermöchten sich bei der Auflösung eines festen oder flüssigen Körpers die Masseteilchen in dem (zur Verfügung stehenden) Raume nicht zu halten, wenn sie nicht durch Verwandtschaft(skräfte) an die Teilchen des Lösungsmittels gebunden würden. Ist diese Bedingung erfüllt, so erfolgt die Auflösung entsprechend dem besonderen Gesetze ihrer Temperaturabhängigkeit, ganz so wie dies bei jedem Dampfe individuell der Fall ist. (Cette condition remplie, la dissolution suit sa marche particulière, en obéissant à la température, comme chaque vapeur en a aussi une qui lui est propre.)"

Nachweis der Belegstellen.

[*1*] Franz Aragos gesammelte Werke. Deutsche Originalausgabe herausgeg. von Dr. W. G. HANKEL, Bd. 1, S. 247/48. Leipzig 1854. — [*2*] Briefe von Justus von Liebig nach neuen Funden, herausgeg. von Prof. Dr. ERNST BERL. Selbstverlag der Gesellschaft Liebig-Museum in Gießen und der Liebighaus-Stiftung in Darmstadt 1928. S. 45. — [*3*] MEYER, E. v.: Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren, S. 13/14. Leipzig 1903. — [*4*] KAHLBAUM, GEORG W., u. ED. SCHAER: Christian Friedrich Schönbein 1799—1868, Teil 1, S. 81/82. (Monographien aus der Geschichte der Chemie, IV. Heft.) Leipzig 1900. — [*5*] Denkwürdigkeiten aus dem Leben Sir Humphry Davys, herausgeg. von seinem Bruder JOHN DAVY. Deutsch bearbeitet von Dr. CARL NEUBERT, Bd. 2, S. 308. Leipzig 1840. — [*6*] ARAGO, F., GAY-LUSSAC: Biographie, gelesen in der öffentlichen Sitzung der Akademie der Wissenschaften am 20. Dezember 1852 (In Franz Aragos gesammelte Werke, Bd. 3, S. 8. Leipzig 1855.) — In dieser Biographie, die viele anekdotische Einzelheiten enthält, ist als GAY-LUSSACs Geburtstag irrtümlich der 6. September statt des 6. Dezember 1778 angegeben. — [*7*] Untersuchungen über die

Gesetze der Verwandtschaft. Von CLAUDE LOUIS BERTHOLLET (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 74.) S. 93. Leipzig 1896. — [8] Das Ausdehnungsgesetz der Gase. Abhandlungen von GAY-LUSSAC, DALTON, DULONG und PETIT, RUDBERG, MAGNUS, REGNAULT. (Ostwalds Klassiker Nr. 44.) S. 25. Leipzig 1894. — [9] Vgl. hierzu die Bemerkungen von W. OSTWALD auf S. 206ff. der unter [8] erwähnten Schrift. — [10] Die unter [6] genannte Schrift, S. 10ff.; ferner: Mémoires récréatifs scientifiques et anecdotiques du physicien-aéronaute E. G. ROBERTSON. T. deuxième, S. 28 bis 118. Paris 1833. — [11] Die unter [6] genannte Schrift, S. 17/18. [12] Die unter [6] genannte Schrift, S. 20. — [13] Annales de chimie et de physique, 2. sér., Bd. XIII, S. 304—308. Paris 1820. (Sur le Calorique du vide. Par M. GAY-LUSSAC. Die wörtlich angeführten Stellen dort S. 307/08. — [14] Traité élémentaire de chimie par Lavoisier. Troisième édition. T. premier, S. 5/6. Paris 1801. — [15] Séances des écoles normales. Nouvelle édition. Leçons, T. premier, S. 458. (Ohne Jahr.) — [16] Das in [15] genannte Werk, T. second, S. 139/40. — [17a u. b] Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil. T. second, Paris 1809; S. 207/08 bzw. S. 233/34 und: Das Volumgesetz gasförmiger Verbindungen. Abhandlungen von ALEX. VON HUMBOLDT und J. F.(!) GAY-LUSSAC. (Ostwalds Klassiker Nr. 42.) S. 21 bzw. S. 36. Leipzig 1893. — [18] Ein gekürzter zusammenfassender Bericht über den Inhalt dieser acht Abhandlungen findet sich im unmittelbaren Anschluß an AMÉDÉE BERTHOLLETS Arbeit „Sur l'analyse de l'ammoniaque" in den Mémoires d'Arcueil, T. second, S. 295—358. Die zuletzt angeführten Stellen stehen dort S. 351 bzw. S. 358. — [19] Untersuchungen über das Jod, von GAY-LUSSAC. (Ostwalds Klassiker Nr. 4.) Leipzig 1889; S. 4, 48/49, 50. — [20] Vgl. F. ULLMANN: Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 10, S. 199. Berlin 1922. — [21] BLOCH, M., GAY-LUSSAC und THÉNARD. In: GÜNTHER BUGGE, Das Buch der Großen Chemiker, Bd. 1, S. 393. Berlin 1929. — [22] Considérations sur les Forces chimiques. Par M. GAY-LUSSAC. (Premier mémoire); Annales de Chimie et de Physique, 2. sér. Bd. LXX, S. 407—434. Paris 1839. Die zitierten Stellen daselbst S. 424/25.

Math. Naturw. Fakultät der Universität Hamburg.

Eingegangen am 17. April 1951.

Über das Auftreten von Rotations- und Schwingungsstruktur in Gas- und Flüssigkeitsspektren.

Von G. KORTÜM, Tübingen[1]).

Problemstellung.

Bei den Molekelspektren von Gasen unterscheidet man bekanntlich entsprechend der verschiedenen Größenordnung der quantenhaft aufgenommenen bzw. abgegebenen Energie reine Rotationsspektren (im fernen Ultrarot), Rotationsschwingungsspektren (im nahen Ultrarot und an der Grenze des Sichtbaren) und Elektronenanregungsspektren (im Sichtbaren und im Ultraviolett). Diese besitzen sämtlich bei genügendem Auflösungsvermögen des Spektralapparates und unter geeigneten Bedingungen von Druck und Temperatur eine diskrete Linienstruktur, die den Übergängen zwischen den verschiedenen Rotations-, Schwingungs- und Elektronenzuständen der Molekeln entspricht. Ferner kennt man bei Molekelspektren sog. *echte Kontinua*, die durch Dissoziations-, Prädissoziations- bzw. Rekombinationsvorgänge entstehen und die sich in der Regel an die Konvergenzstelle eines Bandenspektrums oder an einzelne Atomlinien anschließen. Außerdem beobachtet man jedoch zuweilen Molekelspektren, die auch bei größtem Auflösungsvermögen und unter günstigsten Bedingungen (kleiner Druck und tiefe Temperatur) keinerlei Linienstruktur aufweisen, ohne daß das auf Dissoziations- oder verwandte Erscheinungen zurückgeführt werden kann. Man spricht in solchen Fällen von *unechten Kontinua*. Ihre Deutung ist bisher umstritten und soll uns im folgenden eingehender beschäftigen. Daneben soll aber auch der Übergang von diskreten in kontinuierliche Spektren, d.h. der Grund für den Verlust von Rotations- und Schwingungsstruktur, den man bei Variation der äußeren Bedingungen beobachtet, behandelt werden, da letzten Endes beide Erscheinungen auf die gleiche Ursache zurückgehen.

Für eine völlig ungestörte ruhende Molekel liefert die Wellenmechanik unendlich scharfe stationäre Energieterme. Trotzdem erhält man für die Übergänge zwischen solchen Termen auch bei größtem spektroskopischem Auflösungsvermögen keine unendlich scharfen Spektrallinien, sondern Linien endlicher Halbwertsbreite. Diese ergibt sich aus der HEISENBERGschen Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta \tau \sim h \tag{1}$$

zu etwa 10^{-19} erg oder 10^{-4} cm^{-1}, wenn man für die Lebensdauer $\Delta\tau$ des angeregten Zustandes den Normalwert von 10^{-8} bis 10^{-7} sek einsetzt und die Energie in reziproken Wellenlängen ausdrückt. Zu dieser sog. „natürlichen Linienbreite" kommt bei bewegten Molekeln infolge des Dopplereffektes eine zusätzliche Verbreiterung hinzu, die temperaturabhängig und von der Größenordnung 10^{-2} cm^{-1} ist. Da der Abstand der Rotationslinien meistens wesentlich größer ist (Größenordnung 1 cm^{-1}), lassen sie sich bei genügendem Auflösungsvermögen vollständig voneinander trennen. Man übersieht jedoch leicht, daß bei äußeren Störungen, z.B. Zusammenstößen der Molekeln, die die normale Lebensdauer von 10^{-8} sek wesentlich herabsetzen können, die Energieunschärfe ΔE der Terme und damit die Halbwertsbreite der Spektrallinien stark anwachsen kann, so daß sich letztere mehr und mehr überlappen und schließlich zu einem Kontinuum zusammenfließen. Diese sog. *Stoßdämpfung* ist natürlich druckabhängig, und die Halbwertsbreite $\nu_{\frac{1}{2}}$ steigt normalerweise (d. h. bei nicht zu hohen Drucken) linear mit dem Druck an [1]:

$$\nu_{\frac{1}{2}} = \varrho^2 \bar{v} N. \tag{2}$$

N ist die Zahl der Molekeln je Volumeneinheit und deshalb dem Druck proportional, $\bar{v}$ die mittlere Relativgeschwindigkeit und ϱ der sog. optische Wirkungsdurchmesser. Letzterer ergibt sich aus Messungen der Halbwertsbreite $\nu_{\frac{1}{2}}$ im allgemeinen beträchtlich größer als der gaskinetische Durchmesser. Das ist eine unmittelbare Folge der zwischenmolekularen Wechselwirkung, so daß die Untersuchung der Halbwertsbreiten der Rotationslinien, etwa in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl oder von den Eigenschaften zugesetzter Fremdgase als Stoßpartner, Aufschlüsse über die Wirksamkeit zwischenmolekularer Kräfte geben kann.

[1]) Nach einem Vortrag in der Münchener Chemischen Gesellschaft am 25. Januar 1951.

Da der Abstand von Schwingungstermen etwa um den Faktor 10^2 bis 10^3 größer ist als der von Rotationstermen, bedarf es nach Gl. (1) bereits einer sehr beträchtlichen Verkürzung der Lebensdauer, damit die Energieunschärfe ΔE so groß wird, daß die Schwingungsstruktur vollständig verschmiert erscheint. Tatsächlich kommt man in diesem Fall mit der Vorstellung der Stoßdämpfung allein offenbar nicht aus, denn bei zahlreichen Molekeln beobachtet man selbst in kondensierten Phasen eine ausgeprägte Schwingungsstruktur, während umgekehrt häufig selbst in sehr verdünnten Gasen keine Andeutung von Schwingungsstruktur in den Spektren vorhanden ist (unechte Kontinua). Der zur hinreichenden Verkürzung der Lebensdauer führende Vorgang scheint demnach in diesem Fall konstitutionsabhängig zu sein.

Während demnach der Verlust der Rotations- bzw. Schwingungsstruktur letzten Endes stets auf die gleiche Ursache zurückgeht, nämlich auf eine Verkürzung der Lebensdauer der miteinander kombinierenden Energieterme der Molekeln, sind offenbar die primären Vorgänge, die zur Verkürzung der Lebensdauer führen, durchaus verschieden, je nachdem es sich um das Verschwinden der Rotationsstruktur in Gasspektren oder um das Verschwinden der Schwingungsstruktur in Gas- und Lösungsspektren handelt. Ersteres ist durch die LORENTZsche Stoßdämpfung bedingt und hängt anscheinend von der Rotationsfrequenz und damit vom Trägheitsmoment der Molekel ab, letzteres läßt sich auf Torsionsschwingungen einzelner Atomgruppen gegeneinander zurückführen und tritt deshalb bei starren Molekeln nicht auf. Mit Hilfe dieser Anschauung lassen sich die einander scheinbar widersprechenden Beobachtungen zwanglos deuten.

Druckverbreiterung von Rotationslinien.

Bei den *Ultrarotbanden* linearer Molekeln kann man die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekeln mit einiger Genauigkeit berechnen, so daß hier die beste Möglichkeit für einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment existiert. Die meisten Untersuchungen beschränken sich deshalb auf die Druckverbreiterung in reinen Rotationsschwingungsspektren[1]). Allgemein läßt sich das Anziehungspotential zwischen zwei Molekeln als Funktion ihres Abstandes r nach LONDON in der Form darstellen

$$E = \frac{a}{r^3} + \frac{b}{r^6}, \qquad (3)$$

wobei die verschiedenartigen Wechselwirkungskräfte teils zum ersten, teils zum zweiten Gliede beitragen.

Da die Dispersionskräfte zwischen Molekeln im gleichen Elektronenzustand für alle Rotations- und Schwingungszustände annähernd gleich sind, kann ihr Einfluß nicht von der Rotationsquantenzahl J abhängen; tatsächlich hat man eine solche Abhängigkeit bei *unpolaren* Molekeln wie C_2H_2 auch nicht gefunden [2]. Bei *polaren* Molekeln überwiegt bei weitem die Wechselwirkung der permanenten Dipole, die doppelter Art sein kann:

a) Handelt es sich um Zusammenstöße zwischen *verschiedenartigen Molekeln*, so tritt ein sog. Richteffekt auf, der auf der Dipolanziehung beruht und im wesentlichen zum $1/r^6$-Glied beiträgt. Er ist J-abhängig und wird, wie man leicht einsieht, besonders die untersten Rotationszustände beeinflussen. Die Rotation kann

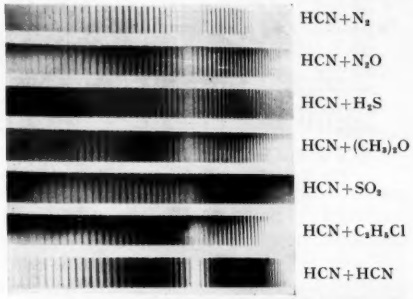


Fig. 1. 0—3-Rotationsschwingungsbande von HCN bei 10380 Å unter Zusatz verschiedener Fremdgase. $p_{HCN} = 75$ mm Hg; $p_{Fremdgas} = 475$ mm Hg.

in solchen Fällen in eine Pendelung um die Gleichgewichtslage übergehen. Man müßte danach eine besonders große Halbwertsbreite bei den ersten Linien des P- und R-Zweiges im Rotationsschwingungsspektrum erwarten.

b) Bei Zusammenstößen zwischen *gleichartigen Molekeln* kommt ein Effekt hinzu, den man als *Rotationsresonanz* bezeichnet und der zum $1/r^3$-Glied beiträgt. Er besteht darin, daß Molekeln im gleichen Schwingungs- und benachbarten Rotationszustand [J- bzw. $(J \pm 1)$-Molekeln] ihre Rotationsenergie austauschen können, was einer starken gegenseitigen Anziehung unter Verkürzung der Lebensdauer der betreffenden Zustände entspricht. Auch hier wird eine J-Abhängigkeit auftreten, denn dieser Resonanzaustausch ist bei *den* Rotationszuständen am wahrscheinlichsten, die auf Grund der statistischen Verteilung am häufigsten besetzt sind. Man sollte deshalb erwarten, daß die Rotationslinien am stärksten verbreitert werden, die den Übergängen zwischen den am häufigsten vorkommenden Rotationszuständen entsprechen.

Neben diesen beiden Effekten leistet natürlich auch der Dispersionseffekt einen (von J unabhängigen und wesentlich geringeren) Beitrag zur Druckverbreiterung; ferner der Resonanzeffekt, bei dem die gesamte Anregungsenergie auf eine Nachbarmolekel übertragen wird. Dieser von der Druckverbreiterung der Atomlinien her bekannte Beitrag ist jedoch bei Molekeln gering, da er der Übergangswahrscheinlichkeit der betreffenden Linie proportional ist, und diese Übergangswahrscheinlichkeiten bei Molekeln wegen der großen Zahl der möglichen Übergänge im allgemeinen klein sind.

[1]) Diese entstehen durch gleichzeitige Änderung des Rotations- und des Schwingungszustandes der Molekel bei unverändertem Elektronenzustand. Für optische Übergänge zwischen zwei Rotationszuständen gilt die Auswahlregel, daß sich die Rotationsquantenzahl J nur um eine Einheit ändern darf, d. h. $\Delta J = \pm 1$. Jeder Rotationszustand kombiniert demnach nur mit seinen beiden benachbarten Zuständen unter Emission oder Absorption von Strahlung. Entsprechend dieser Auswahlregel gibt es bei gleichzeitiger Änderung des Schwingungszustandes zwei „Zweige" der entstehenden Rotationsschwingungsbande, die zu den Übergangen $\Delta J = +1$ und $\Delta J = -1$ gehören. Die zu $\Delta J = +1$ gehörende Linienfolge erstreckt sich von der (nach der Auswahlregel verbotenen und deshalb nicht auftretenden) Nullinie aus nach kurzen Wellen und wird als R-Zweig bezeichnet, die zu $\Delta J = -1$ gehörende erstreckt sich nach langen Wellen und wird als P-Zweig bezeichnet. Die beiden Zweige sind z. B. in Fig. 1 und 3 gut zu erkennen, sie treten bei jeder Schwingungsbande (0—1 Grundschwingung, 0—2 erste Oberschwingung, 0—3 zweite Oberschwingung usw.) auf.

Diese Forderungen der Theorie sind durch einige neuere Untersuchungen recht weitgehend bestätigt worden [3]. Als Beispiel seien einige Messungen an der 0—3-Rotationsschwingungsbande von HCN bei 10380 Å wiedergegeben, die der C—H-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Fig. 1 zeigt eine Originalaufnahme der Bande mit P- und R-Zweig bei Zusatz verschiedener Fremdgase, wobei der Partialdruck

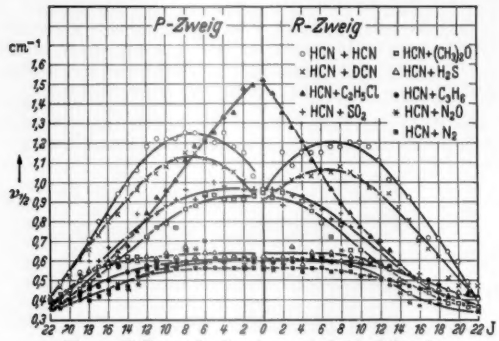


Fig. 2. Halbwertsbreiten in cm^{-1} als Funktion der Rotationsquantenzahl J.

P-Zweig R-Zweig

Fig. 3. Intensitätsverteilung nach einem Photogramm der Fig. 1.

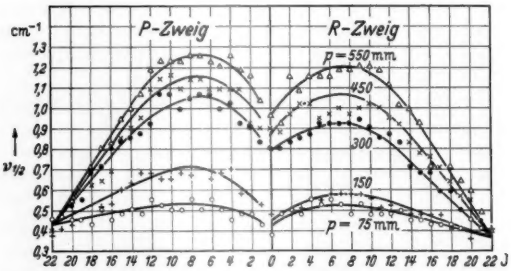


Fig. 4. Halbwertsbreiten der Rotationslinien in reinem HCN verschiedenen Drucks.

von HCN stets 75 mm Hg, der Partialdruck des Zusatzes stets 475 mm Hg betrug. Die Zusatzgase sind in der Reihenfolge steigenden Dipolmoments[1]) angeordnet:

	N_2	N_2O	H_2S	$(CH_3)_2O$	SO_2	C_2H_5Cl	HCN	
μ:	0	0,14	0,93	1,32	1,61	2,05	2,6	Debye

Man erkennt ohne weiteres die zunehmende Verbreiterung der Linien mit steigendem Dipolmoment des Fremdgases.

In Fig. 2 sind die Halbwertsbreiten der Linien in cm^{-1} als Funktion der Rotationsquantenzahl für beide Zweige dargestellt. Man sieht, daß die Linien, die Übergängen zwischen Zuständen niedriger J-Werte entsprechen, stärker verbreitert sind, was man auf die Dipolwechselwirkung zurückführen muß. Nicht ganz geklärt erscheint der ungewöhnlich steile Abfall der Kurve bei Zusatz von C_2H_5Cl. Ferner kommt in der Figur bereits der charakteristische Unterschied zwischen Fremddruckverbreiterung und Eigendruckverbreiterung zum Ausdruck: In reinem HCN gleichen Gesamtdrucks erreichen die Halbwertsbreiten in beiden Zweigen ein Maximum bei der Quantenzahl, bei der auch das Maximum der Intensität liegt ($J \sim 8$), wie aus Fig. 3 hervorgeht, in der ein Photogramm der Bande wiedergegeben ist. In Fig. 4 kommt dies noch deutlicher zum Ausdruck, wo die Halbwertsbreiten in reinem HCN verschiedenen Drucks als Funktion von J dargestellt sind. Die natürlich nur bei Zusammenstößen zwischen zwei HCN-Molekeln wirksam werdende Rotationsresonanz ist also hier in erster Linie für die Druckverbreiterung verantwortlich. Durch derartige Messungen läßt sich demnach die Wirksamkeit der verschiedenen zwischenmolekularen Kräfte systematisch untersuchen.

Trägt man die über alle Linien der Bande gemittelte Halbwertsbreite als Funktion des Druckes auf, so erhält man eine exakte Gerade, wie es Gl. (2) verlangt. Da die Abstände der unverbreiterten Linien bekannt sind, kann man durch Extrapolation dieser Geraden den ungefähren Druck ermitteln, bei dem die Linien vollständig zusammenfließen und damit die Rotationsstruktur verschwindet.

In Elektronenbandenspektren mit überlagerter Rotationsschwingungsstruktur läßt sich einerseits die zwischenmolekulare Wechselwirkung theoretisch weniger gut übersehen, da vermutlich den Dispersionskräften in solchen Fällen eine größere Bedeutung zukommt, andererseits ist gewöhnlich auch die experimentelle Bestimmung der Halbwertsbreiten wesentlich erschwert, da die Schwingungsbanden sich häufig überdecken und die Linienabstände so gering werden, daß sich die Linien leicht überlappen. So kommen z. B. in der sichtbaren Bande des Jods mit ihren rund $5 \cdot 10^4$ Linien etwa 20 Linien auf 1 Å, so daß Linienabstand und Dopplerbreite hier bereits von vergleichbarer Größe werden. Die wenigen in der Literatur vorhandenen Angaben über den optischen Wirkungsdurchmesser (vgl. S. 274) und die Druckabhängigkeit der Linienbreiten bei den Halogendämpfen sind deshalb nicht sehr zuverlässig [1, 4].

Man kann nun, statt die Halbwertsbreiten unmittelbar zu messen, auch ein indirektes Verfahren benutzen, indem man die Abweichungen vom Lambertschen bzw. Lambert-Beerschen Gesetz[2]) im Bereich der Linienstruktur als Funktion des Druckes oder unter dem Einfluß zugesetzter Fremdgase mißt. Da man zu solchen Messungen stets Licht benutzen muß, dessen spektrale Breite groß ist gegenüber der Breite der Rotationslinien (z. B. fallen in den Bereich der grünen Hg-Linie 5461 Å noch etwa 7 Jodlinien!), muß man Abweichungen vom Lambertschen Gesetz erwarten, die dadurch bedingt sind, daß mit zunehmender Schichtdicke das Licht im Bereich der Linien mehr und mehr absorbiert, zwischen den Linien aber stets vollständig durchgelassen wird; das bedeutet, daß die

[1]) Das Dipolmoment ist definiert durch $\mu = e \cdot l$, wobei e die Ladung und l den Abstand der Ladungsschwerpunkte der elektrisch unsymmetrischen Molekel bedeuten. Da $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten und l von der Größenordnung 1 Å $= 10^{-8}$ cm ist, gibt man das Dipolmoment in Einheiten von 1 Debye $= 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten an.

[2]) Das Lambertsche oder besser Lambert-Bouguersche Gesetz besagt, daß die Extinktion $E = \log(J_0/J)$ der Schichtdicke d bzw. der Konzentration c des absorbierenden Stoffes proportional ist: $E = \varepsilon c d$, wobei ε als Extinktionskoeffizient bei der betreffenden Wellenlänge bezeichnet wird. Das Lambert-Beersche Gesetz verlangt, daß E konstant bleibt, wenn man das Produkt cd konstant hält unter beliebiger Variation der Faktoren.

Extinktion schließlich mit wachsender Schichtdicke nicht mehr weiter ansteigt, daß also der mittlere Extinktionskoeffizient von der Schichtdicke abhängt. Analoges gilt natürlich für konstante Schichtdicke und zunehmenden Druck des Gases. Aber selbst wenn man das LAMBERT-BEERsche Gesetz in der üblichen Weise prüft, daß man das Produkt aus Druck und Schichtdicke konstant hält, wird man Abweichungen finden müssen, da sich die Linien mit steigendem Druck mehr und mehr überlappen. Man sieht leicht ein, daß erst bei vollständigem Verschwinden der Rotationsstruktur infolge der Druckverbreiterung das LAMBERTsche und das LAMBERT-BEERsche Gesetz wieder gültig werden kann, so daß man umgekehrt den Übergang der Rotationsstruktur in ein Kontinuum durch Prüfung des LAMBERTschen Gesetzes in Abhängigkeit vom Druck oder von zugesetzten Fremdgasen verfolgen kann.

Theoretisch ist die Gesamtabsorption sich überlappender Spektrallinien mit Hilfe der Dispersionstheorie von ELSASSER [5] und MATOSSI und RAUSCHER [6] berechnet worden; die experimentelle Nachprüfung der ELSASSERschen Formel durch Untersuchung der druckabhängigen Abweichungen von den Absorptionsgesetzen an Brom- und Joddämpfen [4], [7] hat die Theorie aufs beste bestätigt. Aus solchen Messungen kann das Verhältnis von Halbwertsbreite und Linienabstand berechnet und so indirekt der optische Wirkungsdurchmesser mit der gleichen Genauigkeit ermittelt werden wie durch direkte Messung von $\nu_{\frac{1}{2}}$, ohne daß die Struktur der Banden aufgelöst werden muß. Auch die früher beobachteten [8] sog. „Fremdgaseffekte" bei der Absorption der Halogendämpfe unter Zusatz nichtabsorbierender Gase lassen sich durch die genannte Theorie quantitativ deuten. Wie in Fig. 5 gezeigt ist, nimmt der mittlere Extinktionskoeffizient des Broms mit steigendem Druck des Fremdgases zu und geht schließlich gegen einen Grenzwert. Dieser entspricht dem vollständigen Zusammenfließen der Rotationsstruktur zu einem Kontinuum, in dem LAMBERTsches und LAMBERT-BEERsches Gesetz wieder gültig sind. In charakteristischem Unterschied zu Fig. 1 und 2 hängt hier die Stärke der Druckverbreiterung nur unwesentlich vom Dipolmoment des Zusatzgases ab, wie es zu erwarten ist.

Weiter ist es von Interesse, daß dieses Sättigungsgebiet des Fremdgaseffektes im Joddampf bei etwa dem halben Druck erreicht wird, den man bei Brom braucht, um ein praktisch vollständiges Verschwinden der Rotationsstruktur zu erreichen (300 bzw. 600 mm Hg). Diese Drucke entsprechen einer Stoßzahl, die die Molekel je sec erfährt, von der Größenordnung der Rotationsfrequenz mit $J=1$, wie es auch schon an andern Molekeln wie O_2 oder C_6H_6 beobachtet wurde [4]. Der Druck, bei dem die Rotationsstruktur verschwindet, scheint also in erster Näherung dem Trägheitsmoment der betreffenden Molekel umgekehrt proportional zu sein. Daraus geht auch hervor, daß in kondensierten Phasen, in denen sich die Molekeln dauernd im Anziehungsbereich von Nachbarn, d. h. im Stoßzustand befinden, niemals eine Rotationsstruktur beobachtet werden kann.

Schwingungsstruktur und chemische Konstitution.

Das Auftreten echter Kontinua ohne Schwingungs- und Rotationsstruktur in den Spektren verdünnter Gase (Beispiel: Cl_2) läßt sich bekanntlich auf Dissoziations-, Prädissoziations- oder Rekombinationsvorgänge im angeregten Elektronenzustand zurückführen, die durch die verschiedene Lage und Tiefe der Potentialkurven bzw. durch Überschneidung derselben mit einer Abstoßungskurve bedingt sind. Zweifellos kommt man jedoch mit dieser Deutungsmöglichkeit in zahlreichen Fällen nicht aus. Ein charakteristisches

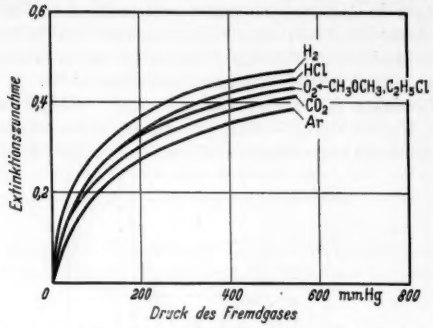


Abb. 5. Fremdgaseffekt in Bromdampf unter Zusatz verschiedener Fremdgase.

Beispiel ist das Diphenyl. In Fig. 6 sind die Absorptionsspektren des Benzols in Heptan und des Diphenyls in Zyklohexan wiedergegeben. Die von dem Gasspektrum des Benzols her bekannte Schwingungsstruktur bleibt auch in Lösung vollkommen erhalten, während das Diphenyl sowohl im verdünnten Gaszustand wie in kondensierter Phase eine völlig kontinuierliche breite Bande besitzt. Die Lage dieser Bande ist die gleiche wie beim Benzol, dagegen ist ihre Intensität etwa 10^2mal größer, was bekanntlich auf die Mesomerie (Resonanz) der beiden Phenylringe zurückgeführt werden kann.

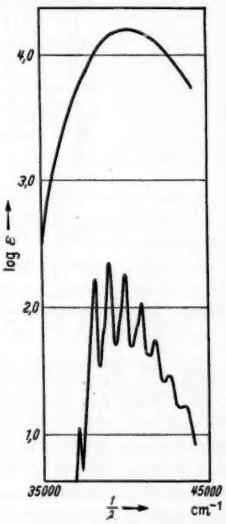


Abb. 6. UV-Absorptionsspektrum von Benzol in Heptan und Diphenyl in Zyklohexan.

Da das Diphenyl in diesem Spektralgebiet photochemisch völlig stabil ist, erscheint eine Dissoziation im angeregten Zustand ausgeschlossen, da man in diesem Fall — insbesondere im gelösten Zustand — Zersetzungsprodukte auffinden müßte. Auch die für das Verschwinden der Rotationsstruktur verantwortliche Stoßverbreiterung reicht als Erklärung offenbar nicht aus, denn auch das Spektrum des verdünnten Gases ist völlig strukturlos und die Annahme eines ungewöhnlich großen optischen Wirkungsdurchmessers erscheint im Hinblick auf die Ähnlichkeit der zwischenmolekularen Kräfte bei Diphenyl und Benzol unbegründet.

Die Häufigkeit derartiger Beobachtungen hat zu einer Reihe spezieller Deutungsversuche für den Verlust der Schwingungsstruktur geführt, die im folgenden kurz zusammengestellt seien:

a) STARK-*Effekt.* In Analogie zu der bekannten Beobachtung, daß polare Lösungsmittel die z. B. in

Hexanlösung vorhandene Schwingungsstruktur vollständig unterdrücken können[1]), haben WOLF und HEROLD [*9*] den Schwingungsstrukturverlust, den etwa die Substitutionsprodukte des Benzols gegenüber dem Benzol selbst aufweisen, durch eine Art inneren STARK-*Effektes* zu deuten versucht[2]). Abgesehen davon, daß das Diphenyl kein permanentes Moment besitzt, müßte man in diesem Fall einen systematischen Zusammenhang zwischen dem Dipolmoment des Substituenten und der Größe des Strukturverlustes erwarten. Nun nimmt die Schwingungsstruktur z. B. in der Reihenfolge der Substituenten —Cl, —CH_3, —OH, —OCH_3, —OC_2H_5, —NH_2 ständig ab, während die Dipolmomente von Chlorbenzol und Anilin fast identisch

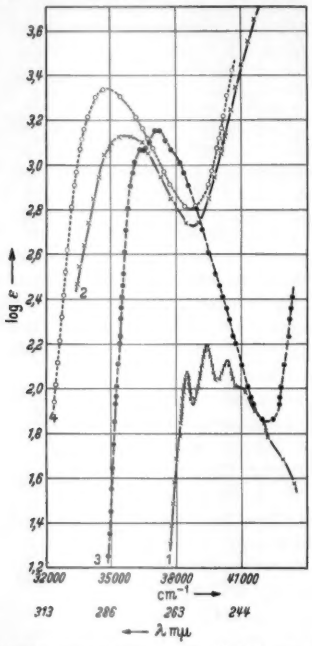


Fig. 7. UV-Absorptionsspektren von C_6H_5OH und $C_6H_5NH_3^+$ in verd. HCl sowie von $C_6H_5NH_2$ und $C_6H_5O^-$ in verd. NaOH.

sind. Die Einführung einer Ladung bewirkt im Fall des Phenolat-Ions einen vollständigen Verlust der Schwingungsstruktur, im Fall des Anilinium-Ions dagegen einen starken Gewinn gegenüber dem Spektrum des Anilins [*10*] (Fig. 7). Die Annahme eines inneren STARK-Effektes als Ursache des Schwingungsstrukturverlustes führt danach offenbar zu Widersprüchen.

b) *Loose-bolt-Effekt.* Nach LEWIS und CALVIN [*11*] soll eine starke Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Elektronenzustandes und damit der Verlust der Schwingungsstruktur dadurch möglich sein, daß eine rasche Energieabgabe an die Schwingung eines Substituenten erfolgt, der somit etwa wie ein „lockerer Bolzen" in einer Maschine wirkt. Dieser Deutungsversuch erscheint deswegen nicht ausreichend, weil man nicht einsieht, weshalb verschiedene Substituenten so stark verschiedene Wirkung auf die Schwingungsstruktur besitzen. Insbesondere steht aber das stets beobachtete Auftreten der Schwingungsstruktur bei tiefen Temperaturen im Widerspruch zu dieser Auffassung, denn dieser Mechanismus müßte offenbar von der Temperatur unabhängig sein.

c) Rein *phänomenologisch* steht nach MERKEL und WIEGAND [*12*] das Auftreten von Schwingungsstruktur mit dem ebenen Bau der Molekel in Zusammenhang. So tritt z. B. die im Diphenyl verloren gegangene Schwingungsstruktur wieder auf, sobald man die beiden Phenylringe durch eine Brücke in einer Ebene festlegt wie beim Fluoren, Diphenylenoxyd bzw. -sulfid, Carbazol usw. Folgerichtig kommen die Autoren zu der Auffassung, daß das Diphenyl selbst im freien Zustand nicht eben gebaut sein könne. Gegen diese Auffassung läßt sich jedoch eine Reihe schwerwiegender Gründe anführen, von denen hier nur der angeführt sei, daß das Spektrum des Diphenyls seine hundertfache Intensität gegenüber dem des Benzols ja gerade der ebenen Anordnung der Phenylringe und der dadurch bedingten Mesomerie verdankt. Tatsächlich zeigt z. B. das sterisch behinderte o, o'-Tetrachlordiphenyl, das nicht eben gebaut sein kann, wieder das Spektrum des Benzols mit rund doppelter statt hundertfacher Intensität, wie man es erwarten muß, und zwar mit ausgesprochener Schwingungsstruktur.

Das offensichtliche Versagen dieser Versuche, die Konstitutionsabhängigkeit des Auftretens von Schwingungsstruktur zu erklären, hat uns zu einem neuen Deutungsversuch geführt [*13*], mit dessen Hilfe sich sämtliche Beobachtungen, wenigstens soweit sie sich auf Kohlenwasserstoffe und ihre einfachen Substitutionsprodukte beziehen, zwanglos deuten lassen: Danach ist das Auftreten von Schwingungsstruktur an ein *starres* Molekelmodell gebunden, während die Möglichkeit von *Torsionsschwingungen* einzelner Molekelteile gegeneinander diese Struktur stets mehr oder weniger zum Verschwinden bringt. Es sei dies wieder am Beispiel des Diphenyls erläutert.

Infolge der Konjugation der beiden Phenylringe und des mit ihr verknüpften Energiegewinns (Resonanzenergie) ist die Lage in einer Ebene energetisch bevorzugt und entspricht einem Minimum der potentiellen Energie, oder anders ausgedrückt, infolge der Mesomerie nimmt die Diphenylbindung in gewissem Grade Doppelbindungscharakter an. Die Elektronenterme des Diphenylchromophors sind deshalb der Gesamtmolekel zuzuordnen und lassen sich nicht auf einem der beiden Phenylringe lokalisieren (Diphenylanregung), während bei genügend großer Verdrehung aus der ebenen Lage (Beispiel o, o'-Tetrachlordiphenyl) die Phenylreste unabhängig voneinander absorbieren (Phenylanregung).

Da die Resonanzenergie im Vergleich zu kT (T absolute Temperatur, k BOLTZMANNsche Konstante) nicht *sehr* groß sein kann[3]), die der ebenen Anordnung entsprechende Potentialmulde also relativ flach ist, werden infolge der Temperaturbewegung Torsionsschwingungen um die Diphenylbindung angeregt werden, die mit steigender Temperatur mehr und mehr in freie Rotation übergehen. Diese Torsionsschwingung muß wie jede periodische Bewegung gequantelt sein, und man

[1]) So geht z. B. die Struktur des in Hexan gelösten Phenols verloren, wenn man Methanol als Lösungsmittel benutzt, jedoch scheint auch dieser Effekt eher durch die Wasserstoffbrücken als durch Dipolkräfte bedingt zu sein.

[2]) Unter STARK-Effekt versteht man bekanntlich die Aufspaltung von Spektrallinien unter der Einwirkung elektrischer Felder. Bei elektrisch unsymmetrischen Molekeln könnten solche (inhomogenen) Felder auch innerhalb der Molekel selbst wirksam werden.

[3]) Andernfalls müßte man erwarten, daß z. B. bei m, m'-Disubstitutionsprodukten des Diphenyls cis-trans-Isomere isoliert werden könnten.

kann in Analogie zur linearen Schwingung die zugehörigen Energiewerte für genügend kleine Winkelamplituden durch die Formel darstellen:

$$E_{\text{Tors.}} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{\mathfrak{D}}{\Theta_{\text{red.}}}}\left(v+\frac{1}{2}\right) = h\,\nu_{\text{Tors.}}\left(v+\frac{1}{2}\right). \quad (4)$$

Darin bedeuten: $\mathfrak{D}$ das Richtmoment, das die Phenylringe in die ebene Lage zurückzudrehen sucht, $\Theta_{\text{red.}}$ das reduzierte Trägheitsmoment der beiden Phenylringe, bezogen auf die Diphenylbindung als Drehachse, und v die Schwingungsquantenzahl. Die Frequenz dieser Torsionsschwingung läßt sich auf 10^{12} bis 10^{13} Hz abschätzen.

Diese Torsionsschwingung bedeutet nun offenbar bei höheren Werten von v eine Aufhebung der Konjugation, die auf die ebene oder jedenfalls weitgehend ebene Anordnung der Phenylringe beschränkt ist, und damit eine Überlagerung der Diphenyl- und der Phenylterme. Die normale Lebensdauer $\Delta\tau$ der Diphenylterme wird dadurch um etwa den Faktor 10^{-4} verkürzt, was nach Gl. (1) eine entsprechende Verbreiterung der Energieterme zur Folge hat, die zur Erklärung des kontinuierlichen Spektrums völlig ausreicht. Dieser Vorgang entspricht etwa dem strahlungslosen Übergang in eine zweite Potentialkurve, wie er bei der Prädissoziation beobachtet wird.

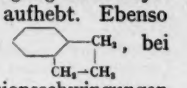
Mit Hilfe dieser Vorstellung lassen sich nun sämtliche experimentellen Beobachtungen zwanglos deuten. Dafür seien einige wenige Beispiele herausgegriffen; für eine vollständigere Diskussion muß auf die zitierte Arbeit [*13*] verwiesen werden.

a) Man versteht sofort, weshalb die Schwingungsstruktur bei genügend tiefen Temperaturen stets wieder erscheint, da die Torsionsschwingungen mit abnehmendem T nach und nach einfrieren, so daß die genannte Überlagerung der Energieterme verschiedener Chromophore nicht mehr eintreten kann.

b) Diese Überlagerung wird selbstverständlich ebenfalls verhindert, wenn man das Diphenyl durch Zyklisierung (Fluoren, Carbazol usw.) in der ebenen Lage fixiert und damit die Torsionsschwingungen unmöglich macht. Dieser Effekt kann nach Gl. (4) auch so interpretiert werden, daß durch die Brücke das Richtmoment $\mathfrak{D}$ außerordentlich stark vergrößert wird.

c) Eine Vergrößerung des Richtmoments und damit ein Gewinn an Schwingungsstruktur kann auch dadurch erzielt werden, daß man in einer konjugierten Polyenkette die Anzahl der Kettenglieder vermehrt. Die dadurch verstärkte Konjugation erhöht den Doppelbindungscharakter der Einfachbindungen und versteift dadurch gewissermaßen die ebene Anordnung. Daraus erklärt sich zwanglos die bisher nicht verständliche Erscheinung, daß z. B. die Schwingungsstruktur der Diphenylpolyene, die beim Stilben eben noch angedeutet ist, mit zunehmender Kettenlänge immer deutlicher hervortritt [*14*].

d) Vergrößert man umgekehrt das reduzierte Trägheitsmoment einer Molekel durch schwere, an der Konjugation nicht beteiligte Gruppen, so werden nach (4) die Torsionsschwingungsquanten kleiner, was wieder einen Verlust an Schwingungsstruktur bedeutet. So kann z. B. bei den Tetraphenylpolyenen aus sterischen Gründen an jedem Ende der Kette nur *ein* Phenylrest mit der Polyenkette in Konjugation stehen, der andere wirkt demnach als Ballast und vergrößert das Trägheitsmoment. Deshalb vermag in diesem Fall erst die Konjugation des Dekapentaens die Kette genügend starr zu machen, so daß Schwingungsstruktur auftritt [*13*]; diese ist jedoch, verglichen mit dem Diphenyldekapentaen, noch sehr schwach ausgebildet und tritt erst beim Dodekahexaen deutlich hervor.

e) Nimmt man die Vorstellung der Hyperkonjugation zur Hilfe [*15*], nach der auch die quasi-Dreifachbindung der CH_3-Gruppe z. B. im Toluol den Elektronenzustand im Phenyl qualitativ in ähnlicher, wenn auch weit schwächerer Weise beeinflußt wie eine konjugierte Doppelbindung oder ein freies Elektronenpaar, so versteht man sofort den Schwingungsstrukturverlust, den das Toluol gegenüber dem Benzol aufweist, da auch hier die Torsionsschwingung der Methylgruppe die Starrheit der Molekel aufhebt. Ebenso versteht man, daß das Hydrinden  , bei dem durch die Zyklisierung die Torsionsschwingungen der CH_2-Gruppen verhindert werden, im Gegensatz

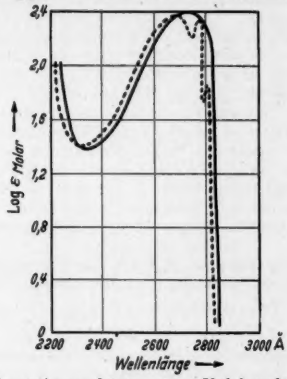


Fig. 8. Absorptionsspektrum von o-Xylol und Hydrinden.

zum o-Xylol eine deutliche Schwingungsstruktur aufweist (vgl. Fig. 8). Auch daß die Chlorbenzole im Gegensatz zu den Methylbenzolen ihre Schwingungsstruktur nicht einbüßen, wird sofort verständlich, da die Cl-Substituenten zwar Valenzschwingungen, jedoch keine Torsionsschwingungen ausführen können.

f) Aus der Tatsache, daß z. B. Formaldehyd im Gegensatz zum Aceton im Dampfzustand ein ausgeprägtes Bandenspektrum besitzt, geht hervor, daß sich die entwickelten Vorstellungen auch auf andere Chromophore ausdehnen lassen.

Literatur.

[*1*] FOLEY, H. M.: Physical. Rev. **69**, 616 (1946). LUCK, W.: Z. Naturforschg. **6a** (1951) und die dort angegebene Literatur. — [*2*] HERZBERG, G., F. PATAT u. H. VERLEGER: Z. Physik **102**, 1 (1936). — [*3*] LINDHOLM, E.: Z. Physik **109**, 223 (1938); **113**, 596 (1939). — KORTÜM, G., u. H. VERLEGER: Naturwiss. **31**, 44 (1943). — Proc. physic. Soc. A **63**, 462 (1950). — FOLEY, H. M.: Physiocal. Rev. **69**, 628 (1946). — [*4*] LUCK, W.: Diss. Tübingen 1950. — [*5*] ELSASSER, E. M.: Physiocal. Rev. **54**, 126 (1938). — [*6*] MATOSSI, F., u. E. RAUSCHER: Z. Physik **125**, 418 (1949). — [*7*] KORTÜM, G., u. W. LUCK: Naturwiss. **38**, 100 (1951). — Z. Naturforschg. **6a** (1951). — [*8*] KORTÜM, G., u. D. MÜLLER: Z. Naturforschg. **1**, 439, 627 (1946). [*9*] WOLF, K. L., u. W. HEROLD: Z. physik. Chem. B **13**, 201 (1931). [*10*] KORTÜM, G.: Z. physik. Chem. B **42**, 39 (1939). — [*11*] LEWIS, G. N., and M. CALVIN: Chem. Reviews **25**, 273 (1939). — [*12*] MERKEL, E., u. CHR. WIEGAND: Naturwiss. **34**, 122 (1947). — Z. Naturforschg. **3b**, 93 (1948). — Ann. Chem. **557**, 242 (1947). — [*13*] KORTÜM, G., u. G. DREESEN: Chem. Ber. **84**, 182 (1951). — [*14*] HAUSSER, K. W., u. R. KUHN: Z. physik. Chem. B **29**, 363 (1935). — [*15*] MULLIKEN, R. S., C. A. RIEKE and W. G. BROWN: J. Amer. chem. Soc. **63**, 41 (1941).

Eingegangen am 6. März 1951.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die Kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Bedingungen und Gang der Photosynthese.

Die Beschäftigung mit den LENARDschen[1]) Sulfidphosphoren führte auf die Frage nach den Bedingungen des Lichtangriffes auf chemische Systeme. Sie sind erfüllt bei *Ionengebilden*, sowohl bei den Gittersubstanzen der Kristallphosphore mit den Bausteinen Schwefelanionen und Erdalkali- oder Zinkkationen wie auch beim Halogensilber der photographischen Platte. Zwischen Photolyse und Elektrolyse besteht weitgehende Verwandtschaft.

Bei dem biochemischen System der Photosynthese, wo sich unter dem Einflusse der Lichtenergie aus CO_2 und H_2O Kohlenhydrat und molekularer Sauerstoff O_2 bilden, kann *nur* das ionisierte Wasser primäres Objekt des Lichtangriffes sein. Die Umladung erfolgt nach Gleichung:

$$2\,H_2O + 4\,Nhc/\lambda_H = 4\,H_{At} + O_2. \qquad (A)$$

Legt man die in Tabellen zur Verfügung stehenden thermischen Daten des flüssigen Wassers zugrunde, so ergibt sich die Gesamtenergie des Vorganges $4\,e_H = 4\,Nhc/\lambda_H = 344$ kcal und $e_H = 86$ kcal; e_H entspricht der Arbeitsgröße eines Molquants und der Wellenlänge des ultravioletten Spaltlichtes 365 mμ.

Bei Gegenwart von *Akzeptoren* für den naszierenden Wasserstoff verschiebt sich die Wellenlänge des zur Wirkung befähigten Lichtes nach Rot und zwar um so mehr, je größer die Affinität der H-Atome zu dem Akzeptor ist. Im Assimilationsvorgange ist CO_2 der *Akzeptor*.

Nach O. WARBURGS Messungen[2]) erfordert die Bildung von einem Mol $(CH_2O) = \frac{1}{6}\,C_6H_{12}O_6$ die Wirkung von *vier* Lichtquanten. Aus neueren[3]) Versuchen leitet er weiter ab, daß *ein* Lichtquant auf *ein* Mol CO_2 einwirkt, daß aber von den vier in die Reaktion eintretenden nur *eines* zur Kohlenhydratbildung verwendet wird, während die drei anderen nach einem Verbrennungsvorgang in den Photosynthesekreislauf zurückkehren.

Vom Standpunkte der H_2O-Photolyse gesehen, muß man die WARBURGsche Auffassung in die Formeln kleiden:

$$4\,H + 4\,CO_2 - 4\,Nhc/\lambda_H = 2\,H_2C_2O_4 \quad \text{(Oxalsäure)} \qquad (I)$$

und

$$2\,H_2C_2O_4 - E = 3\,CO_2 + (CH_2O) + H_2O. \qquad (II)$$

Auch bei Anerkennung der Oxalsäure als erstes Photosyntheseprodukt muß Gl. (II) Bedenken erwecken, denn niemals wurde bei deren Spaltung Kohlenhydrat oder Formaldehyd beobachtet, sondern stets nur CO_2, CO und Wasser.

Die Energieberechnung von Gl. (I) führt zu e_I/Molquant-Werten von 54,5 kcal, selbst bei Berücksichtigung der Lösungsenthalpie der Säure im Pflanzensaft bzw. Wasser. Danach müßte sich die Oxalsäurebildung bei der Wellenlänge $\lambda = 523$ mμ, d.h. im Grün des Absorptionsspektrums, vollziehen, während WARBURGS Messungen bei Rotlicht ($\lambda = 644$ mμ) auf ein $e_I = 44$ kcal schließen lassen.

Da sich bei der WARBURGschen Chlorella das Absorptionsspektrum von 645 bis 570 mμ, bei anderen grünen Pflanzen nach H. KAUTSKY[4]) von 640 bis 500 mμ erstreckt, könnte Photosynthese von 44 bis 50 bzw. von 44 bis 57 kcal/Molquant zu finden sein.

Beim Festhalten an dem tiefen WARBURG-Werte 44 kcal kommt man mit der Gl. (Ib) $4\,H + 2\,CO_2 - 4{,}44$ kcal $= (H_2C_2O_3 \cdot H_2O)$ (Glyoxylsäurehydrat) zu einem mit den Messungen und Erfahrungen der organischen Chemie im Einklange stehenden Ergebnis.

Die Glyoxylsäure bildet als Aldehydkarbonsäure ein ziemlich stabiles Hydrat, welches freiwillig und leicht übersehbar unter CO_2- und H_2O-Abspaltung und unter Wärmeabgabe nach Gleichung

$$6\,(C_2H_2O_3 \cdot H_2O) = C_6H_{12}O_6 + 6\,CO_2 + 6\,H_2O$$

Hexose bildet. Daß die in unreifen Früchten regelmäßig auftretende Säure) und ihr Zerfall deren Süßwerden bedingen, kann als Stütze unserer Anschauung angeführt werden.

Mit der Bildung des Glyoxylsäurehydrates ist die Photosynthese, d.h. die Beteiligung des photolytisch erzeugten naszierenden Wasserstoffes *abgeschlossen*. Der Kondensationsvorgang ist ein rein chemischer, an dem das Licht keinen Anteil hat; er liefert die Hälfte des in die Photosynthese eingetretenen CO_2 an diese zurück und hat damit eine besondere Seite. Die Abspaltung des Akzeptors und dessen Affinität zu dem primären Photolyseprodukt — $CO_2 \rightleftharpoons H$ — hat Erleichterung der Kohlenhydratbildung zur Folge. Genau wie CO_2 die Photolyse des Wassers fördert, begünstigt Auftreten von Wasserstoff im status nascens die Abspaltung und Weiterreaktion des Akzeptors aus CO_2-Donatoren. Insofern hat die Photolyse einen sekundären Einfluß auf die Kohlenhydratbildung. Mit ihm wird auch klar, warum das Auftreten der Glyoxylsäure beim Belichten sich der Beobachtung bisher entzogen hat.

Die gegenseitige Begünstigung der H- und der CO_2-Abspaltung ist ein weiteres Beispiel für die von R. SCHENCK[6]) aufgestellte und durch G. GRUBE und durch R. FRICKE vielfach bestätigte Regel, daß chemische Gleichgewichtslagen je nach der Angriffseite bei Inanspruchnahme der Reaktionspartner durch Außeneinwirkungen entweder erhöht oder erniedrigt und die Reaktionen selbst gehemmt oder begünstigt werden können.

Die Energiebilanz

$$4\,Nhc/\lambda_H - 4\,Nhc/\lambda_{Ib} - E_{Sp} - E_{Verbr} = 0,$$

$$\text{kcal}\,(344{,}6 - 176 - E_{Sp} - 134{,}6) = 0$$

liefert

$$E_{Sp} = 34 \text{ kcal}.$$

Die Spaltungsenergie ist die für $\frac{1}{6}$ mol entstehenden Kohlenhydrates.

Die Frage, ob sich die Reduktion der Kohlensäure in der Pflanze in zwei aufeinanderfolgenden Sprüngen $2\,CO_3H_2 \rightarrow C_2H_2O_4$ und $C_2H_2O_4 \rightarrow C_2H_2O_3$ oder in einem Doppelsprunge $2\,CO_3H_2 \rightarrow C_2H_2O_3$ vollzieht, ist sekundär. Die Molquantarbeit des zweiten Sprunges läßt sich aber aus der Größe des ersten 54,5 und dem WARBURGschen Werte 44 kcal errechnen. Sie beläuft sich auf 34 kcal, stimmt also zufällig mit dem Werte der Glyoxylsäurespaltung überein. Die Reduktion der Oxalsäure zu Glyoxylsäure ist technisch durchgearbeitet[5]) worden; elektrochemisch läßt sie sich an Blei- und Quecksilberkathoden, also mit beträchtlicher Wasserstoffüberspannung, erreichen. 34 kcal/Molquant würden einer erforderlichen Klemmspannung von 1,48 V und einer Überspannung von mindestens 0,25 V entsprechen — in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Die Photosynthese der Kohlenhydrate erscheint damit sowohl nach der stofflichen wie nach der energetischen Seite geklärt.

Das Wasser als Photolyt bietet noch weitere Photosynthesemöglichkeiten, denn der naszierende Wasserstoff findet viele Akzeptoren. Selbst der molekulare Sauerstoff vermag als solcher zu fungieren, und zwar unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nach

$$2\,H_2O + O_2 - 4\,(86 - 74{,}5)\text{ kcal} = 2\,H_2O_2.$$

Für das Molquant sind das 11,5 kcal entsprechend einer ultraroten Wellenlänge $\lambda = 2{,}49\,\mu$.

Von größter Bedeutung ist die Frage, ob auf photosynthetischem Wege aus atmosphärischem Stickstoff und Wasser *Ammoniak* als Eiweißbaustein gebildet werden kann. Einige niedere Pflanzen vermögen ja ihr Eiweiß auch ohne Gaben von Stickstoffdünger aufzubauen. Welches würden die Bedingungen für das Entstehen von NH_3, etwa nach

$$3\,H_2O + N_2 - 6\,Nhc/\lambda = 2\,NH_3 + 1{,}5\,O_2,$$

sein? Aus den beiden Gleichungen

$$6\,H + N_2 - 6 \cdot 48{,}2\text{ kcal} = 2\,NH_3$$

und

$$3\,H_2O + 6 \cdot 86{,}1\text{ kcal} = 6\,H + 1{,}5\,O_2$$

folgt $Nhc/\lambda = 37{,}95$ kcal und $\lambda = 749$ mμ.

Danach ist die photosynthetische Ammoniakerzeugung *thermodynamisch* denkbar. Notwendige Voraussetzung ist das Vorhandensein des Absorptionsbandes im roten Teil des Spektrums; hinzu kommen vielleicht katalytische Besonderheiten, welche noch zu erforschen bleiben.

Marburg a.d. Lahn. RUDOLF SCHENCK.

Eingegangen am 25. Mai 1951.

[1]) SCHENCK, RUD.: Die Termanalyse der Emissionsbanden bei den Sulfidphosphoren I und II. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 1 (1951).

[2]) WARBURG, O.: Z. physiol. Chem. **102**, 235 (1922). — Naturwiss. **9**, 647 (1922).

[3]) BURK, DEAN, u. O. WARBURG: Naturwiss. **37**, 560 (1950).

[4]) KAUTSKY, H., u. A. HIRSCH: Naturwiss. **19**, 964 (1931).

[5]) KARRER, P.: Lehrbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 262. Leipzig: Georg Thieme 1933.

[6]) SCHENCK, R., u. H. KEUTH: Die Verschiebung chemischer Gleichgewichte als Forschungshilfsmittel, dargestellt an der Kupferröstreaktion. Z. Elektrochem. **46**, 298 (1940). — SCHENCK, R.: Aus der Entwicklungszeit der Chemie des festen Zustandes. Z. Elektrochem. **47**, 7 (1941).

Über den Dampfdruck kleiner Tröpfchen.

Den bisherigen Berechnungen der Keimbildungshäufigkeit in übersättigten Dämpfen[1],[2]) liegt die Annahme zugrunde, daß die THOMSON-GIBBSsche Gleichung für die Dampfdruckerhöhung kleiner Tröpfchen

$$\ln \frac{p_\nu}{p_\infty} = \frac{2\sigma v_{\mathrm{fl}}}{kTR} = \frac{2\sigma O_\nu}{3kT\nu}, \tag{1}$$

selbst bis hinunter zu Tröpfchengrößen von 10 bis 15 Å Durchmesser Gültigkeit behält; hierin ist p_ν der Dampfdruck eines Tröpfchens aus ν Molekeln, R sein Radius und O_ν seine Oberfläche, p_∞ der Sättigungsdruck der Flüssigkeit bei ausgedehnter ebener Oberfläche, v_{fl} das Volumen einer Molekel in der flüssigen Phase und σ die Oberflächenspannung.

Bekanntlich läßt sich die THOMSON-GIBBSsche Gl. (1) aus einem Kreisprozeß an einem ruhend gedachten Tröpfchen ableiten; sie beschreibt daher nur den Dampfdruck eines ruhenden Tröpfchens richtig. Freie Tröpfchen in einem Gasraum haben jedoch infolge ihrer BROWNschen Bewegung einen geringeren Dampfdruck. Für ein solches Tröpfchen liefert die statistische Mechanik an Stelle von Gl. (1) die Beziehung

$$\ln \frac{p_\nu}{p_\infty} = \frac{2\sigma O_\nu}{3kT\nu} - \frac{4}{\nu}, \tag{2}$$

und zwar besteht der Zusatzterm $-4/\nu$ aus einem Anteil $-5/2\nu$, herrührend von der Rotationsbewegung, und einem Anteil $-3/2\nu$ von der Translationsbewegung.

Der Korrekturterm $-4/\nu$ läßt sich auch anschaulich verstehen. Dazu denke man sich den Kreisprozeß, der gewöhnlich zur Ableitung der THOMSON-GIBBSschen Gleichung herangezogen wird, statt an einem ruhenden an einem bewegten Tröpfchen durchgeführt. Ein Tröpfchen vom Radius R möge zunächst bei ruhendem Schwerpunkt mit der Frequenz ω rotieren; der dazugehörige Gleichgewichtsdruck des Dampfes sei p_{rot}. Das Aufblasen des Tröpfchens im Verlauf des Kreisprozesses kann dann so geschehen, daß die Spritze genau längs der Drehachse eingeführt wird. Wie man leicht aus der Energiebilanz bei einer virtuellen Aufblähung des Tröpfchens unter Wahrung des Drehimpulssatzes ableitet, herrscht aber auf der Drehachse gerade der Druck

$$p_0 = p_{\mathrm{rot}} + \frac{2}{R}\left(\sigma - \frac{\varrho\omega^2}{6}R^3\right),$$

mit ϱ als Dichte der Flüssigkeit. Für den Dampfdruck des rotierenden Tröpfchens erhält man daher aus dem üblichen Kreisprozeß

$$\ln \frac{p_{\mathrm{rot}}}{p_\infty} = \frac{2v_{\mathrm{fl}}}{R}\left(\sigma - \frac{\varrho\omega^2}{6}R^3\right).$$

Setzt man hierin für ω^2 den thermischen Mittelwert $\overline{\omega^2} = \frac{3kT}{J}$ ein, wo $J = (8\pi/15)\,\varrho R^5$ das Trägheitsmoment des Tröpfchens ist, so wird wegen $(4\pi/3)R^3 = \nu v_{\mathrm{fl}}$

$$\ln \frac{p_{\mathrm{rot}}}{p_\infty} = \frac{2\sigma O_\nu}{3kT\nu} - \frac{5}{2\nu}. \tag{3}$$

Bewegt sich andererseits das Tröpfchen ohne Rotation mit der Translationsgeschwindigkeit v, so denke man sich die Verbindung zwischen dem Tröpfchen und der ruhenden Spritze durch einen vollkommen masselosen, unendlich dünnen Schlauch hergestellt. Energie- und Impulssatz liefern dann für den auf den Stempel der Spritze wirkenden Druck

$$p_0 = p_{\mathrm{trans}} + \left(\frac{2\sigma}{R} - \frac{1}{2}\varrho v^2\right).$$

Mit dem thermischen Mittelwert $\overline{v^2} = \frac{3kT}{\nu m}$ erhält man daher für den Dampfdruck eines fortschreitend bewegten Tröpfchens

$$\ln \frac{p_{\mathrm{trans}}}{p_\infty} = \frac{2\sigma O_\nu}{3kT\nu} - \frac{3}{2\nu}. \tag{4}$$

Die beiden Formeln (3) und (4) geben aber zusammen genau die Gl. (2).

Die Berechnung der Keimbildungshäufigkeit in übersättigten Dämpfen mit der richtigen Gl. (2) führt zu einer modifizierten Keimbildungsformel. Diese Formel, bei der ferner auch die durch die ersten Anlagerungsschritte bedingte Unsicherheit der alten Keimbildungsformel beseitigt werden konnte, wird zusammen mit der ausführlichen statistischen Begründung der Beziehung (2) in Kürze in der „Zeitschrift für Physik" veröffentlicht.

Göttingen, Institut für Theoretische Physik der Universität.
FRIEDRICH KUHRT.

Eingegangen am 31. Mai 1951.

[1]) BECKER, R., u. W. DÖRING: Ann. Phys. 24, 729 (1935).
[2]) VOLMER, M.: Kinetik der Phasenbildung, S. 122. Dresden 1939.

Eine Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (DK) und des dielektrischen Verlustes (tg δ) von Flüssigkeiten im Dezimeterwellenbereich.

Bestimmt man die DK und die dielektrischen Verluste für Frequenzen ab 200 MHz in der konzentrischen Meßleitung nach der Abtastmethode, so zeigen die Spannungs- bzw. Stromkurven besonders bei dämpfenden Proben nur flache Maxima und Minima. Die Lage der Extremwerte wird ungenau, die Meßgenauigkeit gering.

Bei der hier entwickelten neuen Methode wird neben der Verkürzung der Wellenlänge durch die DK der Substanz noch ausgenützt, daß die kapazitive Widerstandsänderung an Orten

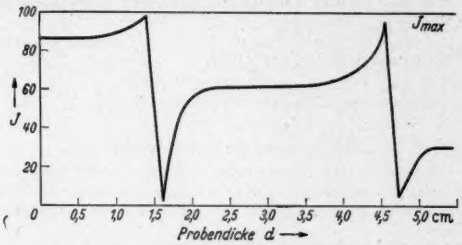


Fig. 1. Sondenstrom J in Abhängigkeit von der Probendicke d für H_2O ($\varepsilon = 80{,}7$) und $\lambda = 54{,}7$ cm.

hoher Spannung am größten ist. Es wird aber wie beim Abtastverfahren außerhalb der Flüssigkeit die Stromkurve aufgenommen. Da im allgemeinen die größeren Verluste (Dipolverlust) bei Substanzen hoher DK auftreten, erzielt man selbst für stark absorbierende Proben ausgeprägte Extremwerte, so daß DK und Verlustwinkel in dem benutzten Wellenlängenbereich von 1,2 bis 0,5 m auf 1 % genau bestimmt werden können. Die Messungen zur Überprüfung der Apparatur wurden mit Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylalkohol, Nitrobenzol und destilliertem Wasser ausgeführt. Die Auswertung ist mathematisch ebenso einfach wie bei der Abtastmethode.

Die Anordnung besteht aus einer kurzgeschlossenen vertikalen konzentrischen Leitung (Durchmesserverhältnis 1:3) von 60 cm Länge. Durch eine Einbohrung im Innenleiter kann die Probenflüssigkeit in die Leitung eintreten und darin steigen. Im Gegensatz zum Abtastverfahren mißt man über eine im Abstand L vom Kurzschluß fest angebrachte Auskoppelschleife den gleichgerichteten Strom in Abhängigkeit von der Probendicke d. Für geeignet gewählte L-Werte läßt es sich erreichen, daß die Eingangswiderstandsänderung, hervorgerufen durch das Steigen der Flüssigkeit, am Ort der Auskoppelung in der Gegend der Maxima bzw. Minima am größten wird. Dadurch sind die gemessenen Stromkurven selbst bei Substanzen niedriger DK noch so ausgeprägt, daß z.B. bei einer Wellenlänge von 55 cm und einer DK von 2,24 (CCl_4) die zu einem Maximum gehörende Probendicke von 9,3 cm auf 0,3 mm festgelegt werden kann. Man errechnet sich die elektrischen Materialkonstanten aus dem Reflexionskoeffizienten $p = \varrho e^{i\varphi}$ der Probe (ϱ ist das Verhältnis der von der Probe reflektierten Wellenamplitude zur einfallenden, und φ ist die von der Probe hervorgerufene Phasendrehung)[1],[2]).

Aus dem Sondenstrom J_s im unbelasteten Falle, der Länge L und der Wellenlänge λ ergibt sich die Amplitude der einlaufenden Welle zu $J_0 = J_s/2 \cdot \cos(2\pi L/\lambda)$. J_0 kann auch so bestimmt werden, daß man eine nicht absorbierende Substanz so lange steigen läßt, bis der Maximalausschlag erreicht ist, dessen halber Wert die Amplitude der einlaufenden Welle darstellt. Für eine beliebige verlustbehaftete Substanz gilt nun der Zusammenhang:

$$J_{\max} = J_0(1 + \varrho), \qquad J_{\min} = J_0(1 - \varrho).$$

Am Verlauf der Stromkurve bei einer verlustfreien Flüssigkeit bekannter DK kann man prüfen, ob einwandfreie Erregungsverhältnisse auf der Leitung vorliegen. Die Phase φ des Reflexionskoeffizienten folgt aus der Verschiebung l der Maxima bzw. Minima beim Steigen der Flüssigkeit. Im unbelasteten Falle treten die Maxima in Abständen $\lambda/2$, vom Kurzschluß aus gerechnet, auf. Ist so viel Substanz in die Leitung eingedrungen, daß das Maximum an der Sonde zu liegen kommt, so gilt: $l = n \cdot \frac{\lambda}{2} - L$ $(n = 1, 2, \ldots)$, d.h. es wird immer mit konstanter Phasendrehung gearbeitet. Darin liegt ein weiterer Vorteil dieser Methode. Die Phase φ folgt dann aus: $\varphi = 4\pi \frac{l+d}{\lambda}$.

Die Anordnung erscheint uns mechanisch einfacher als die bisher bekannt gewordenen; sie erlaubt insbesondere, die Maxima und Minima getrennt zur Auswertung heranzuziehen, und liefert damit eine Kontrollmöglichkeit. Man muß aber darauf achten, daß die Meßleitung lose an den Generator angekoppelt wird; andernfalls würde die Verschiedenartigkeit der Eingangswiderstände beim Steigen der Flüssigkeit auf den Generator rückwirken.

Über Einzelheiten des Aufbaues und Meßergebnisse wird demnächst getrennt berichtet.

Aus dem Institut für Elektromedizin und Elektronentechnik der Universität München.

OSCAR HUBER.

Eingegangen am 28. April 1951.

[1]) SCHWAN: Flat-Report Nr. 1099.
[2]) UNTERMANN: Z. angew. Physik 2, 6 (1950).

Das Potential der Eisenelektrode.

Eingehende Untersuchungen über das elektrochemische Potential des Eisens, die in Kürze an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, haben zu den folgenden Ergebnissen geführt:

1. Die kathodische Eisenelektrode ist als eine Legierung von Eisen mit atomarem Wasserstoff anzusehen, und dementsprechend sind die Potentiale rechnerisch zu behandeln.

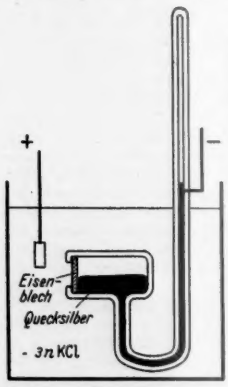


Fig. 1. Vorrichtung zur Messung von H_2-Drucken hinter Eisenkathoden.

2. In salzsauren Eisen(II)-chlorid-Lösungen verschiedener Konzentration wurden, bis etwa $p_H = 3$, Potentiale gemessen, die wie eine Wasserstoffelektrode dem NERNSTschen Gesetz entsprechend der H^+-Ionenkonzentration folgen. Das Potential ist aber unedler als das einer reversiblen Wasserstoffelektrode.

3. Bei höheren p_H-Werten stellt sich ein reversibles Eisenpotential in Abhängigkeit von der Konzentration an Fe(II)-Ionen ein, das ebenfalls dem NERNSTschen Gesetz folgt. Zwischen den Wasserstoffionenkonzentrationen von 2. und 3. tritt ein Übergangsgebiet auf.

4. Atomarer Wasserstoff diffundiert bekanntlich durch reines Eisen. Mit einer kleinen einfachen Vorrichtung aus Glas ist es bei Verwendung eines 0,9 mm starken Bleches aus Karbonyleisen gelungen, auf der Rückseite der Eisenkathode nach 9 Tagen bei einer Stromdichte von 10^{-3} Amp/cm² einen Gasdruck von 120 Atm. festzustellen (Fig. 1). Dann ist die Apparatur zerplatzt.

5. Aus dieser Auffassung der Eisenkathode als einer Fe—H-Elektrode folgt, daß jede Ungleichmäßigkeit in der Beladung der Eisenelektrode mit H-Atomen zu Abweichungen von den Gleichgewichtspotentialen führen muß. Diesem Umstand ist bisher nicht genügend Aufmerksamkeit zugewandt worden.

6. Beweisend für diese Auffassungen ist der folgende Versuch: Auf der Rückseite einer Elektrode aus Karbonyleisen von 0,5 mm Stärke wurde mit Picein gasdicht eine Glasglocke befestigt. Das Potential wurde in einer neutralen 3n KCl-Lösung unter Einleiten von H_2-Gas gemessen, wenn die Rückseite in der Glocke ebenfalls mit H_2-Gas bespült war (Fig. 2). Gefunden wurde ein Potential von −515 mV. Ersetzt man in der Glasglocke das H_2- durch O_2-Gas, so wird das Potential in 15 bis 60 min um etwa 9 mV edler und steigt weiter mit der Zeit noch etwas an. An kathodisch polarisierten Elektroden konnten wesentlich größere Effekte beobachtet werden. Die H-Atome werden offenbar durch den Sauerstoff in der Glasglocke teilweise zu Wasser oxydiert, wodurch die H-Konzentration im Eisen fällt und das Potential edler wird. Bereits in wäßriger Lösung beladt sich also das Eisen mit H-Atomen.

7. Diese Tatsachen sind nur mit jener Auffassung der H-Überspannung vereinbar, nach der diese durch die Abscheidung und die Belegung der Kathode mit H-Atomen in einer für die verschiedenen Metalle charakteristischen Anlagerungsfestigkeit bestimmt wird.

Nur der Teilvorgang $H^+ + e^- \rightarrow |H|$ ($|H|$ am oder im Metall angelagertes H-Atom) ist elektrochemisch reversibel. Der Energiebetrag der Rekombination $|H| \rightarrow {}^1/_2\, H_2$ bestimmt die Überspannung. Am platinierten Platin ist die Wasserstoffelektrode zufällig reversibel, weil der Energieinhalt des $|H|$ innerhalb der üblichen Versuchsgrenzen gleich dem Energieinhalt des H-Atoms in der H_2-Molekel ist.

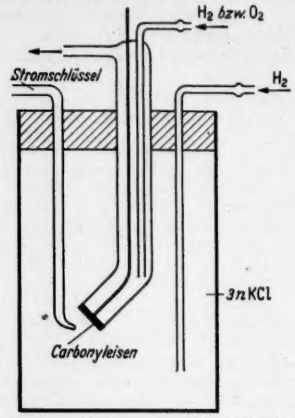


Fig. 2. Vorrichtung zur Messung der Potentialbeeinflussung durch Bespülung der Hinterseite von Eisenkathoden durch H_2 bzw. O_2.

8. Diese Auffassung verlangt eine Revision der TAFELschen Beziehung zwischen Stromdichte und Steigung der H-Überspannung. Eine einfache Ableitung führt zu:

$$\eta = \eta_i + 0{,}058 \cdot \log \frac{p}{p_i} = \eta_i + 0{,}058 \cdot \log \frac{i^2}{i_i^2} \cdot \frac{r}{r_i} \cdot \frac{v_i}{v},$$

wobei i, i_i Stromdichten, r und r_i als die mit wachsender Stromdichte zunehmenden Stauwiderstände an der Kathode für die Umsetzung $H^+ + e^- \rightarrow |H|$ anzusehen sind und v und v_i die Gasvolumen für die Gasarbeit pv und $p_i v_i$ sind. Es ist anzunehmen, daß $\frac{r \cdot v_i}{r_i \cdot v}$ nahezu 1 ist. Man erhält dann $\eta = \eta_i + 0{,}116 \cdot \log \frac{i}{i_i}$. Die Bedeutung von i_i ist die minimale Stromdichte, die im Grenzfall angewendet werden muß, um die Oberfläche als H-Kathode aufrechtzuerhalten, und η_i ist die hierzugehörige Überspannung. Es ist üblich, η_i empirisch auf eine Stromdichte i_i von 10^{-4} Amp/cm² zu beziehen.

9. Diese Versuche und die aus ihnen abgeleiteten Anschauungen beeinflussen auch die Ansichten über die Vorgänge bei der Korrosion des Eisens.

Die Versuche und die zugehörigen theoretischen Folgerungen sollen auch auf andere Metalle übertragen werden. Die Arbeitsweise nach 6. ermöglicht es ferner, eine Vielheit von Problemen experimentell zu verfolgen.

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg.

J. D'ANS und W. BRECKHEIMER.

Eingegangen am 25. April 1951.

Zur mitosehemmenden Wirkung des Adrenalins.

Wir konnten 1941 zeigen, daß Adrenalin (I) in Dosen um 100 γ/cm³ eine mitosehemmende Wirkung an Hühnerherzfibroblasten besitzt[1]). Es konnte dabei nachgewiesen werden, daß diese Wirkung nicht der unveränderten Adrenalinmolekel zukommt, sondern erst dann auftritt, wenn das Adrenalin

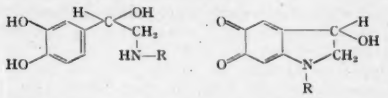
durch oxydative Prozesse verändert ist. Verhindert man durch Zugabe von Ascorbinsäure oder Glutathion zum Kulturmedium die oxydative Umwandlung des Adrenalins, so tritt die mitosehemmende Wirkung nicht auf. Inzwischen haben wir gefunden, daß das Flavonolglykosid Rutin auch das Auftreten der mitosehemmenden Wirkung des Adrenalins verhindert. LAVOLLAY[2]) fand, daß eine Reihe von Flavonderivaten die oxydative Umwandlung des Adrenalins unterdrücken, ähnlich wie QUADBECK[3]) eine Stabilisierung des Adrenalins durch Leukonsäure beschreibt.

Wir haben uns bemüht, festzustellen, welches Reaktionsprodukt aus Adrenalin für die Wirkung auf die Zellteilung verantwortlich ist und hierbei die Möglichkeit diskutiert, daß der aus Adrenalin entstehende Trioxy-phenylazetaldehyd mit einer zweiten Molekel Adrenalin zu einem Benzylisochinolinderivat kondensiert, das selbst oder in weiterem Übergang zu einem Aporphinderivat die mitosehemmende Wirkung nach Art eines Stilbylaminsystems ausübe[4]). Wir haben geprüft, ob Adrenalin zu derartigen Kondensationsreaktionen befähigt ist, und fanden, daß unter den von C. SCHÖPF[5]) für Phenyläthylamine angegebenen Bedingungen kein nennenswerter Umsatz in der gewünschten Richtung stattfindet. Es kann damit nicht ausgeschlossen werden, daß innerhalb der Zelle eine derartige Kondensation durch fermentative Hilfsmittel doch möglich ist, und wir halten eine weitere Prüfung dieser Frage nach wie vor für physiologisch interessant.

GREEN und RICHTER[6]) erhielten ein Oxydationsprodukt des Adrenalins, das Adrenochrom (II), in kristalliner Form, als sie Adrenalin der Einwirkung einer Polyphenoloxydase aus Pilzen unterwarfen. M. VEER[7]) konnte Adrenalin durch Oxydation mit Silberoxyd in Adrenochrom überführen. Durch Modifikation der VEERschen Methode, nämlich Oxydation des Adrenalins mit Silberoxyd bei Gegenwart von Ameisensäure, konnten wir die Ausbeute erhöhen[8]). Kristallisiertes Adrenochrom zeigt in Mengen von 100 bis 200 γ/cm^3 mitosehemmende Wirkung bei Fibroblasten, wobei mit diesen Dosen Werte von 15 bis 45% arretierter Mitosen mit starker und völliger Spindelschädigung ermittelt wurden.

Die hohe benötigte Dosis an Adrenalin wird hierdurch verständlich, da nur der in Adrenochrom umgewandelte Teil eine Wirkung ausübt. Andererseits ist die hohe benötigte Dosis an Adrenochrom durch die Labilität dieses Stoffes bedingt, der sich in neutraler Lösung schon bei Raumtemperatur in 24 Std völlig in unwirksame Verbindungen verwandelt. Für die Aufrechterhaltung der notwendigen mittleren Dosis über den für die Versuche notwendigen Zeitraum von 24 Std ist daher eine hohe Anfangsdosis notwendig. Eine eingehende Untersuchung der Folgeprodukte des Adrenochroms haben wir gemeinsam mit P. MARQUARDT, Freiburg i. Br., begonnen.

In neuerer Zeit ist der Nachweis geführt worden, daß in Nerven und Nebennierenmark das Adrenalin von dem ihm entsprechenden primären Amin, dem Noradrenalin (I), begleitet ist[9]). Wir haben daher auch diese Verbindung untersucht, die uns als razemische Form zur Verfügung stand. Sie zeigte in Dosen bis zu 500 γ/cm^3 keine Wirkung auf die Zellteilung, in hohen Dosen eine Wachstumshemmung durch Zellschädigung. Da Noradrenalin schwieriger als Adrenalin den Ringschluß zum Adrenochromtyp erleidet, ist diese Wirkungsdifferenz hierdurch erklärbar.



I R = —CH_3 Adrenalin II R = —CH_3 Adrenochrom
R = —H Noradrenalin R = —H Noradrenochrom

Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg.

HANS LETTRÉ, RENATE LETTRÉ
und WERNER RIEMENSCHNEIDER.

Eingegangen am 30. Mai 1951.

[1]) LETTRÉ, H., u. M. ALBRECHT: Z. physiol. Chem. **271**, 200 (1941). — Erg. Physiol. **46**, 425 (1950).
[2]) LAVOLLAY, J.: C. r. Acad. Sci. Paris **212**, 251 (1941); **213**, 193 (1941); **214**, 287 (1942). — C. r. Soc. Biol. Paris **135**, 1193 (1941).
[3]) QUADBECK, G.: Z. physiol. Chem. **285**, 83 (1950).
[4]) LETTRÉ, H.: Erg. Enzymforschg. **10**, 287 (1949).
[5]) SCHÖPF, C., u. H. BAYERLE: Liebigs Ann. **513**, 190 (1934)
[6]) GREEN, D., u. D. RICHTER: Biochemic. J. **31**, 596 (1937).
[7]) VEER, M. C. L.: Rec. Trav. chem. Pays-Bas **61**, 638 (1942).
[8]) RIEMENSCHNEIDER, W.: Diplomarbeit Göttingen 1947/48.
[9]) EULER, U. S. v.: Erg. Physiol. **46**, 261 (1950).

Differentielle thermische Analyse der Dolomitzersetzung.

Obwohl die thermische Zersetzung von Dolomit in letzter Zeit mehrfach untersucht wurde[1]), ist der Mechanismus dieser im festem Zustand ablaufenden Reaktion noch nicht aufgeklärt. In diesem Zusammenhang haben wir kürzlich die Zersetzung von Dolomit-Einkristallen röntgenographisch untersucht[2]) und ebenfalls Austauschversuche zwischen $^{13}CO_2$ und Dolomitkristallen bei höheren Temperaturen ausgeführt[3]). Ferner wurde nunmehr die Methode der differentiellen thermischen Analyse (DTA) herangezogen.

Die bei diesen Versuchen benutzte, im hiesigen Laboratorium konstruierte Apparatur wird an anderer Stelle beschrieben[4]). Entsprechend dem bekannten Prinzip der DTA wird die Probe und die Vergleichssubstanz (geglühtes Al_2O_3) gleichzeitig erhitzt und mit Hilfe von Thermoelementen die Temperatur der Substanzen direkt und relativ zueinander gemessen. Die Aufheizung des Ofens erfolgte automatisch durch eine elektronisch gesteuerte Regelvorrichtung; Ofentemperatur

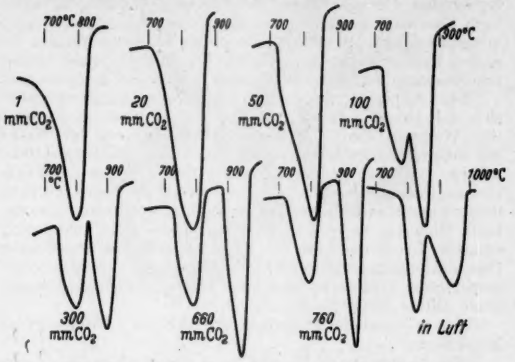


Fig. 1. DTA-Kurven von Dolomit bei verschiedenen CO_2-Drucken.

und Temperaturdifferenz wurden gleichzeitig nach Verstärkung der Thermospannung automatisch mit einem Tintenschreiber aufgezeichnet. Die Erhitzung der Proben erfolgte in einem Reaktionsrohr aus Quarz, wobei während der Zersetzung durch eine geeignete Anordnung beliebig wählbare, aber jeweils konstante Kohlendioxyddrucke aufrechterhalten wurden (0,5 bis 760 mm).

Bekanntlich wird in neuerer Zeit die DTA-Methode in zunehmendem Maße zur Identifizierung von Bestandteilen in Mineralgemischen herangezogen, und unter anderem wurde auch bereits mehrfach Dolomit untersucht. Lediglich SCHWOB[5]) hat jedoch Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen, und ROWLAND und LEWIS[6]) haben in einer während der Abfassung dieser Untersuchung erschienenen Arbeit verschiedene Karbonatmineralien in Luft und vergleichsweise in CO_2 bei 1 Atm. Druck zersetzt.

Weitere Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus brachten allerdings erst differentielle thermische Analysen von Dolomit, Kalzit und Magnesit bei Zersetzung unter verschiedenen Kohlendioxyddrucken.

Während bei 760 mm CO_2 zwei deutlich voneinander getrennte endotherme Reaktionen, bei 800 und 975° C, erkennbar sind, nähern sich mit sinkendem CO_2-Druck die beiden Maxima der DTA-Kurven allmählich, um unterhalb etwa 100 mm ineinander überzugehen. Hierbei bleibt das erste Maximum, das der Reaktion

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2$$

entspricht, durch den CO_2-Druck unbeeinflußt, während das zweite Maximum, von dem Zerfall des zunächst gebildeten $CaCO_3$ herrührend, mit abnehmendem Druck von 975° auf etwa 800° C erniedrigt wird. Im ganzen Druckbereich liegt die Temperatur des zweiten Dolomitmaximums um etwa 50° C tiefer als vergleichsweise die DTA-Maxima für natürlichen Kalzit. Dies beruht auf der geringeren Teilchengröße und der Anwesenheit von Gitterstörungen in dem aus Dolomit unter den eingehaltenen Bedingungen gebildeten $CaCO_3$.

Bereits an anderer Stelle[2]) haben wir die folgenden bisher vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen diskutiert und ausgeschlossen.

1. Bildung fester Lösungen von Karbonaten oder Oxyden während der Zersetzung.

2. Primärer Zerfall in $MgCO_3$ und $CaCO_3$ und anschließende unabhängige Zersetzung der getrennten Karbonate.

3. Primärer Zerfall in Oxyde, wobei CaO mit CO_2 aus der Gasphase zu $CaCO_3$ rekombiniert.

Aus den röntgenographischen Befunden ergibt sich vielmehr, daß bei der partiellen Zersetzung von Dolomit zu MgO und $CaCO_3$ letzteres unmittelbar aus dem isotypen, in den Abmessungen nur um wenige Prozent unterschiedlichen Dolomitgitter entsteht. Dies ergab sich aus der Tatsache, daß die gebildeten Kalzitkristalle zu dem ursprünglichen Dolomitkristall in solchem Maße orientiert sind, daß vorwiegend das Interferenzbild eines Kalzit-Einkristalls erhalten wird. Bestimmend für die Geschwindigkeit des Ablaufs der ersten Reaktionsstufe sind daher im Gitter ablaufende Diffusionsprozesse. Bekanntlich sind derartige aktivierte Diffusionsprozesse exponentiell von der Temperatur abhängig, und daher erreichen die Gitterbestandteile in einem verhältnismäßig engen Temperaturintervall die für das Zustandekommen der Reaktion notwendige Beweglichkeit. Der thermodynamisch berechenbare Dissoziationsdruck übersteigt den während der Zersetzung aufrechterhaltenen CO_2-Druck im Temperaturgebiet der ersten Reaktionsstufe bei weitem. Dieser Sachverhalt erklärt die Druckunabhängigkeit des ersten Dolomit-DTA-Maximums.

Die Temperatur des zweiten Dolomitmaximums verändert sich mit dem CO_2-Druck, wie thermodynamisch zu erwarten ist. Während die DTA-Maximumtemperaturen für Kalzit die entsprechenden Gleichgewichts-Dissoziationstemperaturen um 120° C übersteigen, stimmen die Temperaturen des Reaktionsbeginns auf den DTA-Kurven befriedigend mit den thermodynamisch berechneten Dissoziationstemperaturen überein. Beim Magnesit dagegen sind diese Temperaturen unabhängig vom CO_2-Druck und etwa um 300° C höher als die berechneten Dissoziationstemperaturen[7]). Maßgebend für den Ablauf der thermischen Zersetzung sind auch hier im Festkörper ablaufende Diffusionsvorgänge.

Eine ausführliche Mitteilung erscheint in „*The American Mineralogist*".

Diese Veröffentlichung erfolgt mit Genehmigung des *South African Council for Scientific and Industrial Research.*

National Chemical Research Laboratory Pretoria.

R. A. W. Haul und H. Heystek.

Eingegangen am 7. Mai 1951.

[1]) Bischoff, F.: Z. anorg. Chem. **262**, 288 (1950). — Noll, W.: Angew. Chem. **62**, 567 (1950) (dort weitere Literatur).

[2]) Haul, R. A. W., u. H. Wilsdorf: Nature [London] (im Druck). — Acta Cryst. (im Druck). —

[3]) Haul, R. A. W., L. H. Stein u. J. D. Louw: Nature [London] **167**, 241 (1951).

[4]) Theron, J. J.: (im Druck).

[5]) Schwob, Y.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**, 47 (1947). — Rev. Matér. Construct. Trav. publ. **1950**, Nr 414.

[6]) Rowland, R. A., u. D. R. Lewis: Amer. Mineralogist **36**, 80 (1951).

[7]) Cremer, E.: Z. anorg. Chem. **258**, 123 (1949).

Die Biozönotik der Oribatiden norddeutscher Böden.

Die hohen Individuen- und Artenzahlen, mit denen der Supercohors der Oribatei (Moosmilben) sämtliche übrigen Komponenten des serpenten Edaphons (die sich kriechend in den Bodenhohlräumen fortbewegenden Organismen)[1]) gewöhnlich um ein Mehrfaches übertrifft, läßt sie für die Zwecke einer zoologischen Diagnostik der Böden besonders geeignet erscheinen. Auch im Hinblick auf die immer stärker beachteten Auswirkungen der Lebenstätigkeit der Bodenorganismen auf Struktur und Chemismus des Bodens sowie auf die Bildungsvorgänge der Humusstoffe ist die Kenntnis der ökologischen Wirkung der wichtigsten Umweltfaktoren auf die Einzelarten und die Biozönosen der Oribatiden erforderlich.

An Hand des Vorkommens (Präsenz bzw. Konstanz) der 239 norddeutschen Oribatiden in den Intensitätsbereichen einiger edaphischer Faktoren (Feuchtigkeit, Gehalt an organischer Substanz, p_H, Streubedeckung, NaCl-Gehalt des Substrats) lassen sich die Arten mit Hilfe von Milieuspektren zunächst bestimmten Plastizitätstypen zuordnen[2]). Die Verteilung der stenoplastischen Arten zeigt, daß die qualitative Zusammensetzung der Zönosen in erster Linie durch den Feuchtigkeitsgrad und das p_H des Substrats reguliert wird. Doch sind die Beziehungen zum p_H wahrscheinlich vielfach indikatorischer Art; die Azidität dient als „Zeiger des Bodenzustandes allgemein"[3]) oder „eines bestimmten Entwicklungszustandes des Bodens (Grad der Auswaschung, Weg der Verwesung der Humusstoffe")[4]). Reichste Artenentfaltung zeigen die Oribatiden bei mittleren Feuchtigkeitsgraden, hohem Gehalt an Humus, niedrigem p_H und bei mittlerer Streubedeckung des Substrats.

Für die quantitativen Unterschiede der einzelnen Siedlungen ist das Wechselspiel von Wasser- und Humusgehalt des Bodens entscheidend. Die Massenentfaltung der Oribatiden scheint in gewissen Grenzen direkt vom Humusgehalt abzuhängen. Der Wassergehalt spielt nur in extremen Fällen die Rolle eines begrenzenden Faktors. In feuchten Uferwiesenböden betrug die Besatzdichte der Milben (aller Gruppen) durchschnittlich 1426 bis 1690 Individuen je dm^2 der obersten etwa 8 cm mächtigen Bodenschicht. Die von Frenzel[5]) aus schlesischen und von Franz[6]) aus ostalpinen Wiesenböden angegebenen Abundanzwerte liegen erheblich tiefer. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen Forsslunds[7]) in Nordschweden erwiesen sich rohhumusartige Waldböden besonders dicht besiedelt: durchschnittlich 2774, maximal 5058 Individuen je dm^2 der obersten 5 cm mächtigen Schicht. Die außerordentlich dichte Besiedlung des Rohhumus mit Oribatiden (und zum Teil auch Collembolen) zeigt, wie vorsichtig man bei Rückschlüssen von Pauschalsummen ganzer *Gruppen* auf „die" Bodenfruchtbarkeit sein muß, und wie wichtig die Bestimmung der vorkommenden *Arten* ist. Im jahreszeitlichen Massenwechsel der Oribatiden läßt sich mit Vorbehalt von einem Tiefstand der Individuenzahlen während der Spätsommer- bis Herbstmonate und einem zweiten zu Ausgang des Winters sprechen. Der Artenbestand der Siedlungen bleibt bei diesen Schwankungen weitgehend unverändert. Im phänologischen Verhalten zeigt keine der häufigeren Arten Beschränkungen auf bestimmte Jahreszeiten. Frühjahr und Herbst sind zwar im allgemeinen Perioden verstärkter Fortpflanzungstätigkeit, doch verhalten sich die einzelnen Arten in dieser Hinsicht recht verschieden.

Die meisten Oribatiden waren während der warmen Jahreszeit (Mai bis September) völlig oder ganz überwiegend auf den Bodenüberzug und die oberste Bodenschicht beschränkt. In der kalten Jahreszeit (November bis März) erfolgte im allgemeinen eine Verlagerung des Dichtemaximums in tiefere Schichten. Nur wenige Arten führten keine Vertikalmigrationen aus. Auf Grund ihrer Tiefenverteilung konnten nur zwei Arten (*Pseudotritia minima, Oppia minus*) als echte, dauernde Tiefenformen bezeichnet werden. In Übereinstimmung damit zeigen die Oribatei eine im Hinblick auf ihre Artenfülle und im Vergleich zu anderen Milben- und Arthropodengruppen erstaunliche Beschränkung auf eine eng umgrenzte Gruppe von Habitats. Die überwiegende Mehrzahl gehört einer sehr einheitlichen Lebensformklasse, dem mesophilen Hemiedaphon (Bewohner der oberen Bodenschichten), an. Hiervon können auf Grund ihrer strukturellen Besonderheiten zunächst nur die wenigen aquatischen Arten (Hydrobios) und die Bewohner der tieferen Bodenschichten, das Euedaphon (echte Erdbewohner), abgegrenzt werden. Dem Euedaphon gehören nach ihrer morphologischen Ausstattung außer den beiden erwähnten Tiefenformen eine Reihe weiterer Arten an. Da Lebensformtypen, wenn sie zur biologischen Charakterisierung von Gemeinschaften herangezogen werden sollen, so scharf begrenzt sein müssen, daß die Definitionen alle hypothetischen Deutungen ausschließen[8]), so sind die Oribatiden in dieser Hinsicht offensichtlich weniger gut geeignet als etwa die Collembolen, deren Lebensformklassen Gisin[3]) so erfolgreich zur Charakterisierung der ökologisch zugehörigen Synusien (Hauptisöcien) verwendet hat. Die unterschiedliche Eignung der beiden Gruppen für die Zwecke einer Klassifikation der Lebensformen hängt zum Teil mit ihren verschiedenen Bauplänen zusammen.

An Hand der biozönotischen Analyse wurden im Gebiet sieben Synusien[9]),[10]) unterschieden, die sich dem Artenreichtum der Gruppe entsprechend alle durch vikariierende Charakterarten kennzeichnen lassen. Den Synusien können im typischen Fall folgende Habitats und die entsprechenden Faktorenkombinationen zugeordnet werden[11]):

1. Salzwiesen und andere Formen des vegetationsbedeckten feuchten Meeresstrandes, 7 (1 bis 13) Arten. 2. Röhrichte, Wiesenmoore, hygrophile Süßgraswiesen und eutrophe Bruchwälder, 14 (6 bis 26) Arten. Hierher zwei Varianten mit 33 (31 bis 35) und 22 (7 bis 34) Arten. 3. Flottierende und wassergetränkte Moormoose, 13 (3 bis 25) Arten. 4a. Sehr feuchte bis nasse Böden von Mooren und azidophilen Wäldern, 28 (20 bis 38) Arten. 4b. Schwach bis mäßig feuchte Waldböden, 24 (11 bis 43) Arten. 5. Stark austrocknende Moos- und Flechtenüberzüge auf festem Substrat, 6 (1 bis 18) Arten. 6. Submerser Moos- und Algenaufwuchs eutropher Gewässer.

Im folgenden Diagramm (Fig. 1) ist ein Teil dieser Synusien, bezeichnet durch die entsprechenden Ziffern, in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt und p_H des Substrats schematisch dargestellt. Auch hier kann das p_H prinzipiell nur als bequem meßbarer Indikator für eine Reihe parallel dazu variierender, koordinierter edaphischer Faktoren gelten, deren wichtigster die Beschaffenheit der organischen Substanz im Boden, des Humus, ist. Die Pfeile zwischen den die Synusien darstellenden Zahlen drücken durch ihre Stärke aus, welche von ihnen durch gemeinsame Arten bzw. Artengruppen mehr oder weniger stark verbunden sind. Wie weit diese Beziehungen im genetischen Sinne als Ausdruck von Sukzessionsrichtungen gedeutet werden können, läßt sich noch nicht entscheiden. Aus den bekannten Gründen[9],[10]) können in der zweidimensionalen Darstellung diejenigen Vereine nicht Platz finden,

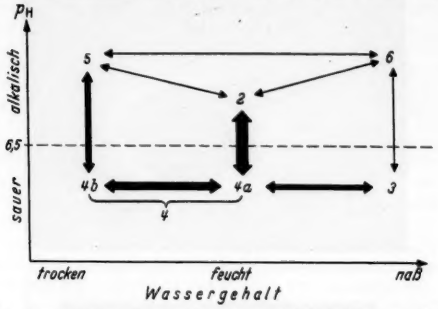


Fig. 1. Verschiedene Synusien in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt und vom p_H des Substrats.

für die Faktorenkombinationen maßgebend sind, die sich nicht oder nicht allein auf Wassergehalt und p_H zurückführen lassen. — Als natürliche Habitats der edaphischen Oribatidenfauna der Kulturwiesen sind die Uferbezirke eutropher Gewässer, die Erlenbrücher und Sümpfe anzusehen.

Hydrobiologische Anstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Plön.
K. Strenzke.

Eingegangen am 9. Mai 1951.

[1]) Franz, H.: Bodenzoologie als Grundlage der Bodenpflege. Berlin: Akademie-Verlag 1950.
[2]) Strenzke, K.: Acta Biotheoretica (im Druck).
[3]) Gisin, H.: Rev. Suisse Zool. **50**, 131 (1943).
[4]) Lundegårdh, H.: Klima und Boden in ihrer Wirkung auf das Pflanzenleben, 3. Aufl. Jena: Gustav Fischer 1949.
[5]) Frenzel, G.: Untersuchungen über die Tierwelt des Wiesenbodens. Jena: Gustav Fischer 1936.
[6]) Franz, H.: Pflanzenbau **19**, 363; **20**, 1 (1943).
[7]) Forsslund, K. H.: Med. Stat. Skogsförsöksanst. **34**, 1 (1943).
[8]) Iversen, J.: Mitt. Skallinglabor **1936**.
[9]) Vgl. Gisin, H.: Arch. Sci. physiques natur. (5) **29**, 42 (1947).
[10]) Vgl. Strenzke, K.: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **45** (90), 245 (1949).
[11]) Vgl. Tischler, W.: Grundzüge der terrestrischen Tierökologie. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1949.

Über retinomotorische Erscheinungen im Insektenauge.

Das äußerlich einheitlich gebaute Auge des Rückenschwimmers *Notonecta glauca* läßt sich funktionell in mehrere Bezirke aufteilen, die sich hinsichtlich der Auslösung von Wendereaktionen[1]), des Sehwinkels[2]) und des Farbensehens[3]) deutlich unterscheiden. Entwicklungsgeschichtliche Untersuchungen[4]) (Auftreten immer neuer Ommenbezirke bei aufeinanderfolgenden Larvenstadien) trugen zur Klärung des Wesens einiger dieser Unterschiede bei. In Sachen der Orientierung erfüllte das Einzelomma nachweislich von Häutung zu Häutung wechselnde Aufgaben im Sinne des sich gleichbleibenden Funktionsplanes des ganzen Auges. Die Farbempfindlichkeit des Einzelommas hingegen bleibt lebenslang erhalten. So lag es nahe, auch und gerade im Einzelomma nach besonderen Differenzierungen zu suchen.

Das Einzelomma enthält sieben Sehzellen; auf dem Querschnitt (Fig. 1) liegen je zwei gleiche Partner dreier deutlich formverschiedenen Paare einander spiegelbildlich symmetrisch gegenüber. Die Symmetrieebenen benachbarter Ommen verlaufen einander parallel in etwa latero-medialer Richtung, bezogen auf das Gesamtauge bzw. den Kopf. Jede dieser sechs Sehzellen hat einen äußeren pigmentreichen Teil, der sich in den proximalen Neurit fortsetzt, und einen inneren, pigmentfreien, den „Stab" (Fig. 2). Paar I und II sind erheblich größer als das am weitesten lateral gelegene Paar III. In der Mitte des Kreises liegt die unpaare, „zentrale" und auffallend pigmentarme siebente Sehzelle, deren Stab Achsenstellung zeigt. Die paarigen Sehzellen neigen ihre distalen, ganz besonders pigmentreichen Enden einander leicht zu und bilden

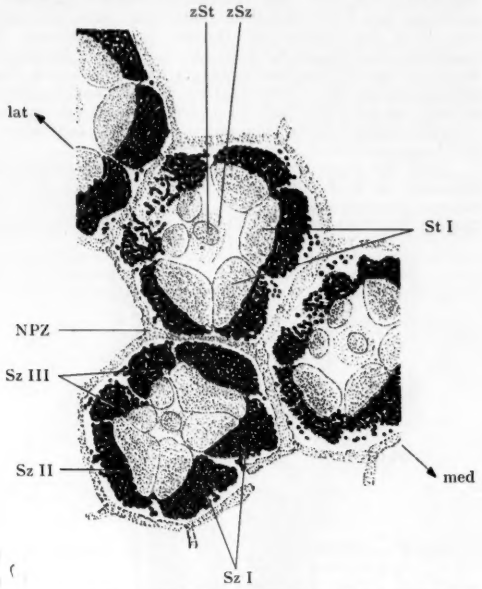


Fig. 1. Querschnitt durch einige Ommen in Höhe der Sehzellen. lat laterale, med mediale Richtung im Auge; NPZ Nebenpigmentzellen; Sz I—III Paar I—III der peripheren Sehzellen; St I Stäbe des Sehzellenpaars I; zSz zentrale Sehzelle mit ihrem Stab zSt. Vergr. 410:1.

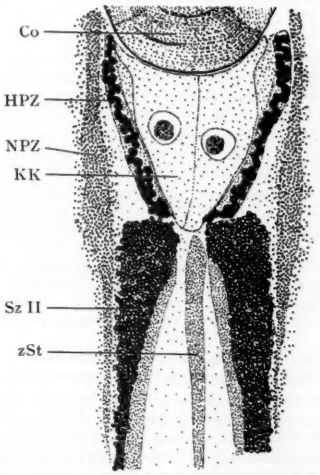


Fig. 2. Längsschnitt durch ein Omma in Hellstellung. Co Cornea; HPZ Hauptpigmentzellen; KK Kristallkegel; übrige Bezeichnungen wie in Fig. 1. Vergr. 410:1.

unmittelbar unter dem Kristallkegel eine Art Lochblende, in welche die distalen Stabenden hineinragen. Im Leben sind die Stäbe farblos und lassen keine Struktur sehen; am fixierten Objekt gelingt es bei Beobachtung im Phasenkontrast und nach Anfärben mit Anilinblau, eine leichte Querstreifung zu erkennen, am deutlichsten bei Paar III, die an der Pigmentgrenze anhebt und verschieden weit in das Stabplasma hineinragt (Stiftchensaum). Im Stab 7 ist bei seiner zentralen Lage die Erkennung dieser Struktur ganz besonders schwer.

So sieht das helladaptierte Auge aus. Bei Dunkeladaptation (Fig. 3) verlängern sich die Stäbe an ihrem distalen Ende erheblich und schieben ihren stets stiftchensaumfreien Zuwachs zwischen die vier Kristallkegelzellen unter gleichzeitiger Erweiterung der „Lochblende". An diesen Vorgängen beteiligen sich die medialen Sehzellen (Paar I) stärker als die lateralen (Paar III). Das Ausmaß der Stabverlängerung ist abhängig von Lichtintensität, Dauer der Dunkeladaptation und Lage des betreffenden Ommas im Gesamtauge. Die maximale Ausdehnung der Stäbe, bis zu $^4/_5$ Länge des Kristallkegels, ist nach 50 min Dunkeladaptation erreicht. Die Rückwärtsbewegung bei Helladaptation verläuft außerordentlich schnell. 10 sec Aufenthalt im Tageslicht genügen, um nach vorangegangener Dunkeladaptation alle Retinulaelemente in die Ausgangsstellung zurückzuführen.

Auch die pigmentierten Sehzellenabschnitte können sich bisweilen im dunkeladaptierten Auge, wenn auch nicht annähernd so stark wie ihre Stäbe, kristallkegelwärts etwas verlängern. Im Extremfalle schieben sie die Hauptpigmentzellen

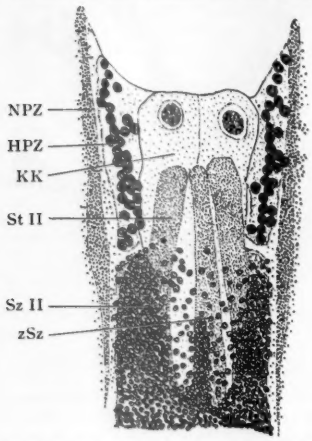


Fig. 3. Längsschnitt durch ein Omma in Dunkelstellung. Die Stäbe haben sich in den Kristallkegel hineingeschoben. Bezeichnungen wie in Fig. 1 und 2. Vergr. 410:1.

leicht zur Seite und drängen sich zwischen diese und den Kristallkegel. Ihre Verlängerung scheint der ihrer Stäbe voranzugehen. — Die Pigmentwanderung in den Seh- und Nebenpigmentzellen läuft in bekannter Weise ab. — Die Auswertung der aus den hier nur angedeuteten Befunden sich ergebenden Möglichkeiten zur Klärung sehphysiologischer Fragen des Insektenauges ist im Gange.

Zoologisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

HEINZ LÜDTKE.

Eingegangen am 2. Mai 1951.

[1]) LÜDTKE, H.: Z. vergl. Physiol. **26**, 162 (1939).
[2]) LÜDTKE, H.: Z. vergl. Physiol. **22**, 67 (1935).
[3]) ROKOHL, U.: Z. vergl. Physiol. **29**, 638 (1942).
[4]) LÜDTKE, H.: Z. Morph. u. Ökol. Tiere **37**, 1 (1940).

Über die prophylaktische Beeinflussung der lokalen Erfrierung durch Antihistaminica.

Bei zahlreichen pathologischen Prozessen der Haut spielt lokal entstehendes Histamin (β-Imidazol-äthylamin) eine bedeutende Rolle für das Zustandekommen der objektiven und subjektiven Erscheinungen; sowohl an Ort und Stelle in der Haut wie auch in dem aus diesem Hautbezirk abströmenden Blut läßt sich Histamin nachweisen. Dies gelang z. B. bei Schädigung durch Strahlung [(ELLINGER[1])], bei Verbrennungen [BARSOUM und GADDUM[2]), KISIMA)[3], LOOS[4])] und bei lokalen Erfrierungen [LOOS[5]), ZIEMKE[6])]. Eine gemeinsame Begleiterscheinung der Hautverbrennung [EWIG[7])] wie auch der Hauterfrierung [KAHMANN[8])] ist eine auffallende Beschleunigung der Blutgerinnungsvorgänge. In vorangehenden Arbeiten zeigten wir [ZETLER[9])], daß auch parenteral verabreichtes Histamin beim Kaninchen in Abhängigkeit von der Dosis die Blutgerinnungszeit (BGZ) verkürzt, daß Antihistaminica sie verlängern und die Blutgerinnungswirkung des Histamins antagonistisch beeinflussen. Wir untersuchten nun, ob auch der beschleunigende Effekt der Erfrierung auf die BGZ durch Antihistaminica beeinflußt wird; im Verlauf der Versuche zeigte sich, daß die klinischen Vorgänge an der Stelle der Erfrierung durch Antihistaminica erheblich abgeschwächt wurden.

Methodik. Kaninchenohren wurden mit BaS enthaart und in einer Fläche von 8,0 cm² im oberen Viertel des Ohres mit CO_2-Schnee 1,5 min lang gefroren; der CO_2-Schnee wurde in einem Porzellantiegelchen entsprechender Größe geformt und auf das Ohr leicht aufgedrückt (dünne Stanniolfolie zwischen Schnee und Ohr). In regelmäßigen zeitlichen Abständen wurden aus dem Ohr der Gegenseite Blutproben zur Gerinnungszeit-Bestimmung entnommen und die in der Tabelle 1 verzeichneten Beobachtungen am Orte der Erfrierung angestellt.

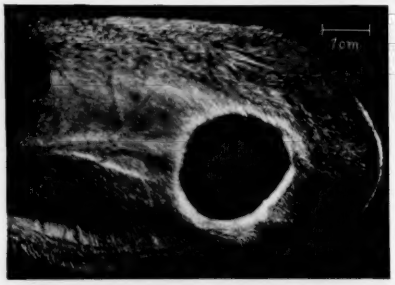


Fig. 1. Frierzeit 1,5 min, ohne Antistin.

Fig. 2. Frierzeit 2,5 min, mit Antistin.

Fig. 1 u. 2. Kaninchenohren 36 Tage nach dem Frieren.

10 von 20 Versuchstieren wurden 25 min vor dem Frieren mit *Antistin**) vorbehandelt (45 mg/kg intramuskulär injiziert). Die bei allen 5 Beobachtungsreihen gefundene Antistinwirkung wurde auf ihre Signifikanz mittels der *t*-Methode von STUDENT [HOSEMANN[10]), WEBER[11])] geprüft; bei jedem Beobachtungsmodus ergab sich volle Signifikanz der Antistinwirkung.

Ergebnisse (s. Tabelle 1). Die Verkürzung der BGZ nach lokaler Kälteschädigung wurde durch Antistin nicht nur aufgehoben, sondern in eine Verlängerung umgewandelt. Die Verkürzung der BGZ war erheblich; ihr Maximum trat 30 min nach dem Frieren ein, sie betrug nach 60 min 57%, nach

Tabelle 1.

Beobachtete Erscheinungen	Lokale Erfrierung ohne Antistin (Mittelwerte aus 10 Kaninchen)	Lokale Erfrierung mit Antistin (Mittelwerte aus 10 Kaninchen)
Blutgerinnungszeit	maximale Verkürzung um 63 %	maximale Verlängerung um 21 %
Lokales Ödem an der Frierstelle	maximale Dickenzunahme der Frierstelle um 151 % nach 1 Std (nach 24 Std: ebenso)	um 99 % nach 2 Std (nach 24 Std: 66 %)
Kollaterales Ödem	relative Stärke: 1	relative Stärke: 0,59
Blasenbildung an der Frierstelle	relativer Grad: 1	relativer Grad: 0,48
Dauer bis zur Demarkation	23,8 Tage	35,6 Tage
Größe des endgültigen Defektes	5,6 cm²	1,24 cm²

120 min 33%, nach 180 min 18%. Die BGZ-Verlängerung nach Antistin klang schneller ab: Maximum nach 15 min, nach 60 min 10% (innerhalb der Fehlergrenze). Diese Befunde zeigen also angesichts der Spezifität der Antihistaminwirkung sowie des eingangs Gesagten [ZETLER[9]], daß eine relativ kleine Hauterfrierung tiefgreifende humorale Vorgänge im *ganzen* Organismus auslöst, die auf der Mobilisierung von Histamin beruhen. Die klinischen Veränderungen an der Frierstelle wurden durch die Vorbehandlung mit Antistin eindrucksvoll gemildert. Erstaunlicherweise betraf dies nicht nur das Ausmaß der Ödeme und der lokalen Blasenbildung, sondern auch die Größe des nach Abheilung des Prozesses zurückbleibenden Lochdefektes; dies ist deshalb bemerkenswert, da nach der herrschenden Ansicht [s. HAAS[12]] Histamin bei in der Haut ablaufenden pathologischen Prozessen dann überhaupt keine Rolle spielen soll, wenn von vornherein eine schwere Schädigung und Verletzung der Gewebszelle — etwa durch so tiefe Temperaturen — erfolgt. Fig. 1 und 2 zeigen Kaninchenohren 36 Tage nach dem Frieren. Fig. 1: 1,5 min gefroren ohne Antistin, typischer Lochdefekt (5,2 cm²). Fig. 2: 2,5 (!) min gefroren mit Antistin; Narbenbezirk so groß wie die ursprüngliche Frierfläche, Demarkation unvollständig, späterer Defekt (insgesamt 0,8 cm²) beiderseits der erhaltenen Zentralarterie. Daß die Abstoßung des toten Gewebsmaterials nach Antistinvorbehandlung langsamer vonstatten geht, dürfte auf die gesteigerten regeneratorischen Prozesse, die der Demarkation entgegenwirken, zurückzuführen sein.

Zusammenfassung. Die Folgen lokaler Erfrierung der Haut werden im Experiment am Kaninchenohr durch Antihistaminvorbehandlung bedeutend gemildert. Ob allerdings die erst *nach* der Erfrierung einsetzende Antihistaminbehandlung therapeutisch wirksam ist, bedarf noch experimenteller Klärung.

Pharmakologisches Institut der Universität Kiel.

GERHARD ZETLER.

Eingegangen am 12. Mai 1951.

*) Warenzeichen der Firma CIBA AG. für 2-(N'-phenyl-N'-benzyl-aminomethyl)-imidazolin.

1) ELLINGER, F.: Strahlenther. **47**, 517, 527 (1933); **48**, 97 (1933).
2) BARSOUM, G. S., u. I. H. GADDUM: Clin. Sci. **2**, 357 (1936).
3) KISIMA, H.: Ber. Physiol. **108**, 22 (1938).
4) LOOS, H. O.: Arch. f. Dermat. **180**, 50 (1940).
5) LOOS, H. O.: Dermat. Wschr. **1939 II**, 1017.
6) ZIEMKE, H.: Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **206**, 288 (1949).
7) EWIG, W.: Zit. nach K. H. ZINK, Pathologische Anatomie der Verbrennungen. Veröff. Konstit.- u. Wehrpath. **1940**, 46.
8) KAHMANN, A.: Inaug.-Diss. Kiel 1943.
9) ZETLER, G.: Klin. Wschr. **1951**, 255. — Arch. exper. Path. u. Pharmakol. (im Druck).
10) HOSEMANN, H.: Die Grundlagen der statistischen Methoden für Mediziner und Biologen. Stuttgart 1949.
11) WEBER, E.: Grundriß der biologischen Statistik. Jena 1948.
12) HAAS, H. T. A.: Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **205**, 170 (1948).

Präparative Papierchromatographie.

Substanzmengen in der Größenordnung von etwa 25 mg insgesamt und mehr bzw. etwa 5 mg einer jeden Substanz lassen sich durch eindimensionale PCG (Papierchromatographie) in sehr einfacher Weise fraktionieren, reinigen und isolieren. Hierzu bringen wir das Substanzgemisch in Form eines Streifens auf den unteren Rand eines etwa 50 cm breiten Papierbogens auf[1]),[2]),[3]). Da mit den gewonnenen Fraktionen eine größere Anzahl weiterer Reaktionen, PC-graphischen Arbeitsgängen, Herstellung von Derivaten, Schmelzpunktbestimmung und eine Mikroelementaranalyse ausgeführt werden kann, darf man die Methodik als „Präparative Papierchromatographie" bezeichnen. Bei den großen Substanzmengen (etwa 100 γ jeder Substanz je laufenden cm) ist infolge der größeren Breite der Zonen (3 bis 6 cm) die Trennschärfe für Substanzen mit benachbarten *Rf*-Werten herabgesetzt. In diesen Fällen führt eine Wiederholung der Fraktionierung mit einem anderen Lösungsmittel zur vollständigen Trennung.

Nachdem die Elution nach dem Verfahren von CONDSEN, GORDON und MARTIN[4]) unter direkter Aufnahme in Kapillaren bei größeren Substanzmengen häufig infolge Schlierenbildung sehr wechselnde Flüssigkeitsmengen erfordert, haben wir ein Verfahren entwickelt, das in sehr einfacher Weise die Konzentrierung der Substanzen in einer sehr kleinen Papierfläche und ihre nachfolgende Gewinnung in Form hochkonzentrierter Lösungen gestattet, wie sie für weitere PC-graphische Arbeitsgänge erforderlich sind.

Das zu trennende Gemisch wird in Form von 0,1 bis 0,5 cm³ einer Lösung als waagrechter Streifen im Abstand von 5 bis 6 cm vom unteren Rand eines etwa 50 cm breiten und 30 bis 40 cm hohen Bogens eines nicht zu dünnen Filtrierpapieres (z. B. Schleicher & Schüll, Nr. 2043 b) mit einer Kapillarpipette aufgetragen, nach dem Trocknen der Bogen nach dem Vorgang von WILLIAMS und KIRBY[5]) zu einem Zylinder zusammengenäht, wobei die überlappenden Ränder mit Ausnahme der zwei oder drei Nahtstellen weggeschnitten werden, in eine PETRI-Schale mit einem geeigneten Lösungsmittel eingestellt und mit einer Glasglocke bedeckt. Wir lassen das Lösungsmittel bis zum oberen Rand steigen, wonach das PC-Gramm von selbst zum Stillstand kommt und ohne Nachteil mehrere Stunden verweilen kann, so daß man zum Herausnehmen nicht an eine bestimmte Zeit gebunden ist. Bedingung hierzu ist ausreichend dichtes Aufsitzen der Glocke, z. B. auf einer untergelegten Glasplatte.

Nach Herausnehmen und Trocknen wird aus der Mitte des Bogens ein etwa 2 cm breiter senkrechter Kontrollstreifen herausgeschnitten, auf dem man mit einer geeigneten Reaktion die Substanzen sichtbar macht. Da manche Färbungen, z. B. die Ninhydrinfärbung der Aminosäuren, bald ausbleichen,

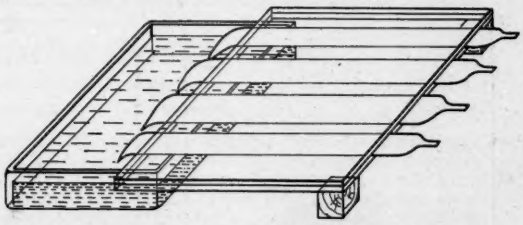


Fig. 1. Konzentrierende Elution von Papierchromatogrammen.

messen wir, um einen Beleg zu behalten, die Extinktion des Streifens mit einer Photozelle durch[6]),[7]) und erhalten so sehr instruktive Kurven über den Erfolg der Fraktionierung, die sich auch quantitativ auswerten lassen[2]).

An Hand des Kontrollstreifens werden die beiden Hälften des Bogens in die erforderliche Zahl waagrechter Streifen zerschnitten und dieselben an dem dem Bogenrand entsprechenden Ende zu einer etwa 4 mm breiten und 10 mm langen Spitze zugeschnitten. Nun werden die Streifen, wie es Fig. 1 zeigt, zwischen zwei 10 bis 15 cm breite Glasscheiben, die auf dem Rand einer Wasserküvette aufliegen, geklemmt, so daß das eine Ende ins Wasser taucht, während die Spitze in die Luft ragt. Wenn die Wasserfront aus dem Bereich der Glasplatten herausgetreten ist, zieht man die Streifen soweit zurück, daß nur die Spitze etwa 3 bis 5 cm weit zwischen den Glasplatten hervorragt (Fig. 1).

Nach einigen Stunden, am bequemsten über Nacht, ist die gesamte Substanz infolge der an der Spitze erfolgenden Verdunstung des Wassers in einem etwa 4 × 4 mm großen Bereich der Spitze konzentriert. Die Spitzen der entsprechenden Fraktionen (man kann natürlich auch größere Substanzmengen, z. B. 100 mg auf 4 Bögen verarbeiten) werden abgeschnitten und gemeinsam in einem aus etwa 7 bis 10 mm weiten Glasrohr durch Ausziehen hergestellten Trichterchen mit mehreren Portionen von je 20 bis 50 mm³ Wasser unter jedesmaligem Durchkneten mit einem Glasstäbchen und nachfolgendem Absaugen eluiert und in einem Mikroreagenzglas aufgenommen, welches im Saugrohr steht. Die in 50 bis 300 mm³ Wasser angefallenen Fraktionen können anschließend zur weiteren Fraktionierung mit einem anderen Lösungsmittel auf einen neuen Bogen aufgetragen werden oder zwecks Isolierung der Substanzen auf einem Kunststoffplättchen eingeengt werden. Nach den Regeln der Mikrochemie von den ausgeschiedenen Kristallen mit Filtrierpapier abgesaugte Mutterlauge kann entsprechend durch „in die Spitze Treiben" in konzentrierter Form wiedergewonnen werden.

Zur mehrfachen Fraktionierung komplizierter Gemische von Aminosäuren und Peptiden haben sich die in der folgenden Mitteilung angegebenen drei Lösungsmittelgemische bewährt[8]). Die Ergebnisse der Fraktionierung durch sukzessive Anwendung verschiedener Lösungsmittel lassen sich an Hand zweidimensionaler Papierchromatogramme vorhersagen.

Wie wir mit Kupfersulfat als Testsubstanz (Lösungsmittel: verdünnte Essigsäure, *Rf* 0,95 bis 1,00) in Mengen von 50 mg

bis herab zu etwa 10 γ feststellen konnten, werden 95 bis 100% der eingesetzten Substanz wiedergewonnen.

Aus der II. Medizinischen Universitätsklinik München (Direktor Prof. G. v. Bergmann.) Peter Decker.

Eingegangen am 26. April 1951.

[1]) Dent, C. E.: Biochemic. J. **41**, 244 (1947).
[2]) Block, R. J.: Analytical Chemistry **22**, 1327 (1950).
[3]) Yanofski, C., E. Wassermann u. D. M. Bonner: Science (Lancaster, Pa.) **111**, 61 (1950).
[4]) Gordon, A. H.: Z. angew. Chem. **61**, 367 (1949).
[5]) Williams, R. J., u. H. Kirby: Science (Lancaster, Pa.) **107**, 481 (1948).
[6]) Fosdick, L. S., u. R. Q. Blackwell: Science (Lancaster, Pa.) **109**, 314 (1949).
[7]) Block, R. J.: Science (Lancaster, Pa.) **108**, 608 (1948).
[8]) Decker, P., W. Riffart u. G. Oberneder: Naturwiss. **38**, 288 (1951).

Mehrdimensionale Papierchromatographie.

Die zweidimensionale Papierchromatographie (PCG) erreicht die Trennung von Substanzen, die sich in einem Lösungsmittel hinsichtlich ihrer *Rf*-Werte nicht ausreichend unterscheiden, durch nachfolgendes Wandernlassen eines zweiten Lösungsmittels im rechten Winkel zur Richtung des ersten[1]).

B. 70% α-Pikolin (Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich), 2% konzentriertes Ammoniak, 28% Wasser (Atmosphäre NH_3-haltig).

C. 70% Isopropylalkohol, 20% Eisessig, 10% Wasser.

Mit jeder der drei möglichen Kombinationen dieser Gemische erfolgt bereits im zweidimensionalen PC-Gramm [aufsteigend in Papierzylindern nach Williams & Kirby[4])] eine fast lückenlose Trennung aller Aminosäuren (Fig. 1).

Der Einsatz der „dritten Dimension" kann auf zweierlei Weise erfolgen:

1. Die Auswertung von drei zweidimensionalen PC-Grammen mit den drei Lösungsmittelkombinationen erlaubt eine sehr sichere und leichte Identifizierung sämtlicher Aminosäuren (mit Ausnahme der Unterscheidung von Leucin und Isoleucin). Diejenigen Aminosäurepaare bzw. Gruppen, die auf einem der PC-Gramme nicht eindeutig identifiziert werden können, erscheinen auf mindestens einem der beiden anderen eindeutig getrennt. Besonders fruchtbar erwies sich das Verfahren zur Untersuchung zweidimensional nicht entwirrbarer Gemische, welche außer Aminosäuren noch eine größere Anzahl Peptide enthalten.

2. Das Gemisch wird zunächst mit einem der Lösungsmittel eindimensional „gefahren", das Papier an Hand eines

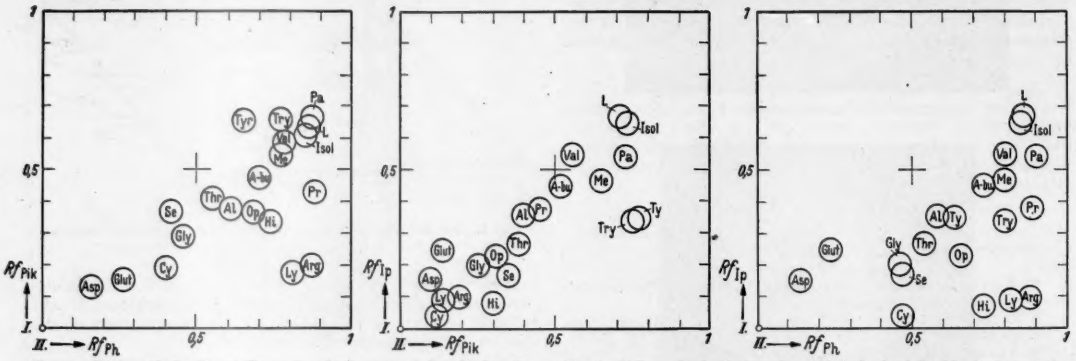


Fig. 1. Schematische Darstellung der Auftrennung der Aminosäuren Alanin (Al), α-Aminobuttersäure (A-bu), Arginin (Arg), Asparaginsäure (Asp), Cystin (Cy), Glutaminsäure (Glut), Glykokoll (Gly), Histidin (Hi), Isoleucin (Isol), Leucin (L), Lysin (Ly), Methionin (Me), Oxyprolin (Op), Phenylalanin (Pa), Prolin (Pr), Serin (Se), Threonin (Thr), Tryptophan (Try), Tyrosin (Ty) und Valin (Val) auf zweidimensionalen Papierchromatogrammen mit den 3 Lösungsmittelgemischen: Phenol—Wasser (Ph), Pikolin—Ammoniak—Wasser (Pik) und Isopropylalkohol—Eisessig—Wasser (Ip).

Voraussetzung dafür ist, daß im zweiten Lösungsmittel gerade die Stoffe, die durch das erste Lösungsmittel nicht getrennt wurden, ausreichende Unterschiede der *Rf*-Werte aufweisen, eine Bedingung, die durchaus nicht bei allen Lösungsmittelpaaren erfüllt ist. Bei dem für Aminosäuretrennungen bisher vorwiegend angewandten Paar Phenol—s-Collidin[1]) liegen die Verhältnisse so günstig, daß die Mehrzahl der bekannten Aminosäuren auf dem zweidimensionalen PC-Gramm auf den ersten Blick erkannt werden können. Immerhin bilden auch hier Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Tryptophan und Methionin eine Gruppe eng benachbarter Flecken, die oft nicht eindeutig den einzelnen Aminosäuren zugeordnet werden können. Entsprechende Lücken finden sich auch bei allen anderen bisher vorgeschlagenen Lösungsmittelpaaren.

Eine weitergehende Differenzierung ist nur durch den Einsatz eines dritten Lösungsmittels möglich, das gegenüber jedem der beiden anderen die oben genannte Bedingung erfüllt, d.h. bereits im zweidimensionalen PC-Gramm mit jedem derselben eine weitgehende Trennung der in Frage kommenden Stoffe bewirkt.

Durch den Nachweis der allgemeinen Verwendbarkeit auch unbeschränkt wassermischbarer Lösungsmittel für die PCG[2]),[3]) ist eine große Auswahl neuer Gemische zugänglich geworden, die gegenüber den bisher vorwiegend verwandten wassergesättigten Phasen beschränkt wassermischbarer Gemische die Möglichkeit bieten, durch Regelung des Wassergehaltes eine optimale Verteilung der *Rf*-Werte über die ganze Skala zu erzielen. Wir haben nun drei Gemische ausprobiert, die für Aminosäuretrennungen obige Bedingung erfüllen:

A. 30% Phenolum liquidum DAB 6, 70% Phenolum liquidum DAB 6, wassergesättigt (Atmosphäre HCN- und NH_3-haltig durch Einstellen eines Bechergläschens mit verdünnter KCN-Lösung und Verteilen von etwa $^1/_2$ cm³ konzentriertem Ammoniak an den Wänden der Glasglocke).

mit Ninhydrin entwickelten Parallel-PC-Grammes oder schematisch in 6 bis 12 *Rf*-Wertbereiche zerschnitten, eluiert[5]),[6]) und von jeder Fraktion entweder ein zweidimensionales PC-Gramm mit den beiden anderen Lösungsmitteln angefertigt oder der erste Vorgang mit jedem der Lösungsmittel wiederholt. Soweit man über genügend Ausgangsmaterial verfügt, kann es vorteilhaft sein, insbesondere für die erste eindimensionale Stufe, das Substanzgemisch nicht als Fleck, sondern als Streifen[6]),[7]),[8]) aufzutragen.

Das Verfahren kann mit geeigneten Lösungsmitteln auch für andere Stoffgruppen z.B. Kohlenhydrate, Purine u. a. Anwendung finden, ebenso ist es natürlich möglich, noch ein viertes Lösungsmittel einzusetzen. Dies ist jedoch nur sinnvoll, wenn dadurch wirklich neue, mit den vorhergegangenen drei Lösungsmitteln noch nicht erzielte Trenneffekte erreicht werden.

Aus der II. Medizinischen Universitätsklinik München (Direktor Prof. G. v. Bergmann) *und aus der I. Universitäts-Frauenklinik München (Direktor Prof.* H. Eymer).

Peter Decker, Wolfgang Riffart und Gertrud Oberneder.

Eingegangen am 26. April 1951.

[1]) Condsen, R., A. H. Gordon u. A. I. P. Martin: Biochemic. J. **38**, 224 (1945).
[2]) Benthley, H. R., u. J. K. Whitehead: Biochemic. J. **46**, 341 (1950).
[3]) Decker, P., u. W. Riffart: Chemiker-Ztg. **74**, 261 (1950).
[4]) Williams, R. J., u. H. Kirby: Science (Lancaster, Pa.) **107**, 481 (1948).
[5]) Gordon, A. H.: Z. angew. Chem. **61**, 367 (1949).
[6]) Decker, P.: Naturwiss. **38**, 287 (1951).
[7]) Dent, C. E.: Biochemic. J. **41**, 244 (1947).
[8]) Yanofski, C., E. Wassermann u. D. M. Bonner: Science (Lancaster, Pa.) **111**, 61 (1950).

Verantwortlich für den Textteil: Prof. Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg.
Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg.

Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde

Von Dr. **Georg Masing,** o. ö. Professor an der Universität Göttingen, Direktor des Instituts für Allgemeine Metallkunde Göttingen. Unter Mitwirkung von Dr. Kurt Lücke, Assistent am Institut für Allgemeine Metallkunde Göttingen. Mit 495 Abbildungen. XV, 620 Seiten. 1950. DM 56.—; Ganzleinen DM 59.60

Aus den Besprechungen: ...Wer das Buch durchgearbeitet hat, wird empfinden, wie sich auf Grund des allgemeinen Wissens das Einzelergebnis vielfach in ein Ganzes einordnet. So ist das Buch ein Wegweiser zu einer allgemeinen wissenschaftlichen Grundlage für die Heranbildung der Jugend, in der es keine Trennung zwischen Leichtmetall-, Schwermetall- und Eisenfachmann gibt. Auch hier verwischen sich die Grenzen, wie sich in der modernen Naturwissenschaft auch die Grenzen zwischen den großen Wissenschaftsgebieten der Physik, Chemie und Biologie zu verwischen beginnen. Wenn immer von der Gefahr zunehmenden Spezialistentums infolge der Entwicklung der Naturwissenschaft gesprochen wird, so sollte man diese auf Grund der Entwicklung der Grundwissenschaften sich herausbildenden Zusammenfassungen als großen Gewinn nicht übersehen. Diesen Gewinn veranschaulicht das Buch von Masing, der Metallkundler wird dadurch angeregt, sich immer wieder mit den erforderlichen Grundwissenschaften zu beschäftigen; der Physiker, seine Theorien am Verhalten der Metalle zu überprüfen und sie für das Verständnis der Metallegierungen und zur Schaffung neuer Legierungen nutzbar zu machen ... *Eduard Houdremont in „Stahl und Eisen"*

Einführung in die theoretische Gasdynamik

Von Dr. **Robert Sauer,** o. Professor für Mathematik und analytische Mechanik an der Technischen Hochschule München. Zweite Auflage. Mit 107 Textabbildungen. VIII, 174 Seiten. 1951. DM 16.50

Inhaltsübersicht: Einleitung. — I. Abschnitt: **Grundbegriffe.** Grundgleichungen der wirbelfreien Strömung. Thermodynamische Grundbegriffe. Stromlinienverlauf bei Unter- und Überschallgeschwindigkeit. Potentialgleichung. — II. Abschnitt: **Linearisierte Strömung.** Linearisierung der Potentialgleichung. Linearisierte ebene Unterschallströmung. Linearisierte räumliche Unterschallströmung um Drehkörper. Linearisierte ebene Überschallströmung. Linearisierte räumliche Überschallströmung um Drehkörper. — III. Abschnitt: **Nichtlinearisierte Strömung an Ecke und Kegel; Verdichtungsstoß.** Stetige Verdünnungsströmung an einer konvexen Ecke. Verdichtungsstoß an einer konkaven Ecke. Stoßpolarendiagramm. Geometrische und thermodynamische Beziehungen beim Verdichtungsstoß. Verdichtungsstoß und stetige Verdichtungsströmung an einem axial angeblasenen Drehkegel. — IV. Abschnitt: **Nichtlinearisierte ebene und drehsymmetrische räumliche Strömung für allgemeine Randbedingungen.** Berechnung von Strömungen durch Iteration oder durch Potenzentwicklung des Potentials. Potential und Stromfunktion in der Geschwindigkeitsebene. Anwendung der Molenbroek-Transformation auf die Berechnung ebener Strömungen. Charakteristikenverfahren von Prandtl und Busemann für wirbelfreie ebene Überschallströmungen. Ebene gebietsweise wirbelfreie Überschallströmungen mit Verdichtungsstößen. Erweiterung des Charakteristikenverfahrens auf nicht wirbelfreie und auf drehsymmetrische räumliche Überschallströmungen. — V. Abschnitt: **Räumliche, nicht drehsymmetrische Überschallströmungen.** Singularitäten-Verfahren für die dreidimensionalen Überschallströmungen. Linearisierte kegelsymmetrische Überschallströmung. Halblineare Charakteristikenverfahren. — **Namen- und Sachverzeichnis.**

Das starke Interesse, das die erste Auflage des vorliegenden Buches auch im Ausland gefunden hat, ließ bald das Bedürfnis nach einer zweiten Auflage entstehen. Es wendet sich wieder in erster Linie an den Ingenieur, um ihn in einer anschaulichen, dem ingenieurmäßigen Denken angepaßten Darstellungsweise in die mathematische Behandlung der stationären Strömungen bei hohen Geschwindigkeiten, bei denen die Dichte nicht mehr als konstant angesehen werden darf, einzuführen.

Die zweite Auflage ist gegenüber der ersten beträchtlich erweitert. Während in der ersten Auflage fast ausschließlich wirbelfreie Strömungen behandelt wurden, enthält die neue Auflage eine ausführliche Darstellung des Charakteristikenverfahrens auch für nicht wirbelfreie Überschallströmungen. Außerdem werden in einem neu hinzugekommenen Abschnitt dreidimensionale Probleme (Überschallströmungen und Drehkörper mit Anstellwinkel, Überschallströmungen um Tragflügel endlicher Spannweite), die für praktische Anwendungen wichtig sind, erörtert. In den übrigen Teilen wurde das Buch sorgfältig überarbeitet und an vielen Stellen unter Berücksichtigung neuer Ergebnisse ergänzt.

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften

Herausgegeben von **S. Flügge** und **F. Trendelenburg.** Unter Mitwirkung von W. Bothe, F. Hund, P. Harteck.

Vierundzwanzigster Band. Mit 232 Abbildungen. III, 451 Seiten. 1951. DM 48.60

Inhaltsübersicht: **Spezifische Leuchtvorgänge im Bereich der mittleren Ionosphäre.** Von C. Hoffmeister-Sonneberg. — **Elektroneninterferenzen und ihre Anwendung.** Von H. Raether-Hamburg. — **Die Erforschung der Struktur hochmolekularer und kolloider Stoffe mittels Kleinwinkelstreuung.** Von R. Hosemann-Berlin. — **Experimentelle Grundlagen der Spektroskopie des Zentimeter- und Millimeter-Gebietes.** Von B. Koch-Weila. Rh.— **Die Mikrowellenspektren molekularer Gase und ihre Auswertung.** Von W. Maier-Freiburg i. Br. — **Spektroskopie der γ-Strahlen mit Krystallgittern.** Von A. Faessler-Freiburg i. Br. — **Die genäherte Berechnung von Eigenwerten elastischer Schwingungen anisotroper Körper.** Von H. J. Mähly-Zürich. — Inhalt der Bände 11—24. Namen- und Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse

Jahrgang 1948

1. Abhandlung: **Über ein Farbenphänomen.** (Polyphäne Farben.) Von P. Christian und R. Haas. 28 Seiten. 1948. DM 1.50
2. Abhandlung: **Zur Bewegungsgeometrie auf der Kugel.** Von W. Blaschke. 9 Seiten. 1948. DM 1.—
3. Abhandlung: **Entwicklung und Ergebnisse der Chemotherapie.** Von P. Uhlenhuth. 37 Seiten. 1948. DM 2.—
4. Abhandlung: **Die Willkürbewegung im Umgang mit beweglichen Mechanismen.** Von P. Christian. Mit 5 Textabbildungen. 28 Seiten. 1948. DM 1.50
5. Abhandlung: **Der Streufehler bei der Ausmessung von Nebelkammerbahnen im Magnetfeld.** Von W. Bothe. 14 Seiten. 1948. DM 1.—
6. Abhandlung: **Urbild und Ursache in der Biologie.** Von W. Troll. 26 Seiten. 1948. DM 1.50
7. Abhandlung: **Die Jansen-Rayleighsche Näherung zur Berechnung von Unterschallströmungen.** Von H. Wendt. 26 Seiten. 1948. DM 2.40
8. Abhandlung: **Über die Entwicklung zulässiger Funktionen nach den Eigenfunktionen bei definiten, selbstadjungierten Eigenwertaufgaben.** Von K. H. Schubert. 22 Seiten. 1948. DM 1.80
9. Abhandlung: **Biegung mit Erhaltung konjugierter Systeme.** II. Teil. Von W. Schaaff. 22 Seiten. 1948. DM 1.80
10. Abhandlung: **Über den Gehalt von Vitamin C in Pflanzen.** Von A. Seybold und H. Mehner. Mit 2 Textabbildungen. 132, III Seiten. 1948. DM 9.60

Jahrgang 1949

1. Abhandlung: **Automorphe Funktionen und indefinite quadratische Formen.** Von H. Maaß. 42 Seiten. 1949. DM 3.60
2. Abhandlung: **Beiträge zur Petrographie des Odenwaldes III: Über Flasergranite und Böllsteiner Gneis.** Von O. H. Erdmannsdörffer. Mit 4 Textabbildungen. 12 Seiten. 1949. DM 1.20
3. Abhandlung: **Die eindeutige Zerlegbarkeit eines Knotens in Primknoten.** Von H. Schubert. Mit 7 Textabbildungen. 50 Seiten. 1949. DM 2.80
4. Abhandlung: **Grenzen der Herzauskultation.** Von K. Holldack. Mit 21 Textabbildungen. 43 Seiten. 1949. DM 4.20
5. Abhandlung: **Die Bildung ligninähnlicher Stoffe unter physiologischen Bedingungen.** Von K. Freudenberg. 10 Seiten. 1949. DM 1.—
6. Abhandlung: **Morphologische und anatomische Studien an höheren Pflanzen.** Von W. Troll und H. Weber. Mit 69 Textabbildungen. 83 Seiten. 1949. DM 7.80
7. Abhandlung: **Pathologische Anatomie der Glykolvergiftung und des Alloxandiabetes.** Von W. Doerr. Mit 18 Textabbildungen. 112 Seiten. 1949. DM 9.80
8. Abhandlung: **Knotengruppe und Homologieinvarianten.** Von W. Threlfall. Mit 10 Textabbildungen. 16 Seiten. 1949. DM 1.50
9. Abhandlung: **Mutationsauslösung durch Chemikalien.** Von F. Oehlkers. Mit 14 Textabbildungen. 40 Seiten. 1949. DM 3.80
10. Abhandlung: **Beziehungen zwischen geometrischer und algebraischer Anordnung.** Von E. Sperner. Mit 3 Textabbildungen. 38 Seiten. 1949. DM 3.—
11. Abhandlung: **Beiträge zur Geologie und Paläontologie des Tertiärs und des Diluviums in der Umgebung von Heidelberg.** Ursus (Plionarctos) stehlini Kretzoi, der kleine Bär aus den altdiluvialen Sanden von Mauer-Bammental und Mainz-Wiesbaden. Von F. Heller. Mit 9 Textabbildungen und 6 Maßtabellen. 60 Seiten. 1949. DM 4.80
12. Abhandlung: **Klimatologie und Vegetationsverhältnisse der Athos-Halbinsel und der ostägäischen Inseln Lemnos, Evstratios, Mytiline und Chios.** Von W. Rauh. Mit 30 Textabbildungen. 107 Seiten. 1949. DM 10.50
13. Abhandlung: **Die Schwellenregeln in der Sinnesphysiologie und das psychophysische Problem.** Von Y. Reenpää. Mit 1 Textabbildung. 16, III Seiten. 1949. DM 1.60

Jahrgang 1950

1. Abhandlung: **Das Erstarkungswachstum krautiger Dikotylen, mit besonderer Berücksichtigung der primären Verdickungsvorgänge.** Von W. Troll und W. Rauh. Mit 67 Textabbildungen. 86 Seiten. 1950. DM 13.40
2. Abhandlung: **Friedrich Nietzsches Naturbeflissenheit.** Von A. Mittasch. 102 Seiten. 1950. DM 8.80
3. Abhandlung: **Theorie des Doppellinsen-β-Spektrometers.** Von W. Bothe. Mit 5 Textabbildungen. 13 Seiten. 1950. DM 1.90
4. Abhandlung: **Die semilinearen Abbildungen.** Von W. Graeub. Mit 25 Textabbildungen. 70 Seiten. 1950. DM 7.20
5. Abhandlung: **Zur Strahlungsrückwirkung in der klassischen Mesonentheorie. — Die klassische Mesodynamik als Fernwirkungstheorie.** Von H. Steinwedel. Mit 1 Textabbildung. 14 Seiten. 1950. DM 1.80
6. Abhandlung: **Weitere Untersuchungen zum Verständnis der zerstreuten Blattstellungen bei den Dikotylen.** Von B. Haccius. Mit 65 Textabbildungen. 51 Seiten. 1950. DM 6.20
7. Abhandlung: **Die Dualität des Verstandes.** Von Yrjö Reenpää. 75 Seiten. 1950. DM 6.80
8. Abhandlung: **Konstruktion der Modulformen und der zu gewissen Grenzkreisgruppen gehörigen automorphen Formen von positiver reeller Dimension und die vollständige Bestimmung ihrer Fourierkoeffizienten.** Von Hans Petersson. 80 Seiten. 1950. DM 9.80

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Diesem Heft liegt ein Prospekt des Springer-Verlages, Berlin - Göttingen - Heidelberg, bei.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Hans-Georg-Halfter, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany.